UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY

JUN 24 1955

GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA

EDITORIAL ADVISORY BOARD

T. BARTH-OSLO · **N. L. BOWEN**-WASHINGTON, D.C. · **A. F. BUDDINGTON**-PRINCETON, N.J. · **L. CAPDECOMME**-TOULOUSE · **E. J. CONWAY**-DUBLIN · **P. ESKOLA**-HELSINKI · **P. GALLITELLI**-MODENA · **J. GOGUEL**-PARIS · **D. GUIMARÃES**-BELO HORIZONTE · **A. HADDING**-LUND · **O. HAHN**-GÖTTINGEN · **H. W. HARVEY**-PLYMOUTH · **F. HEIDE**-JENA · **A. HOLMES**-EDINBURGH · **G. E. HUTCHINSON**-NEW HAVEN, CONN. **W. Q. KENNEDY**-LEEDS · **PH. H. KUENEN**-GRONINGEN · **S. LANDERGREN**-STOCKHOLM · **F. MACHATSCHKI**-VIENNA · **B. H. MASON**-BLOOMINGTON, IND. · **A. MUIR**-HARPENDEN · **P. NIGGLI**-ZURICH · **J. ORCEL**-PARIS · **K. RANKAMA**-HELSINKI · **M. REINHARD**-BASLE · **TH. G. SAHAMA**-HELSINKI · **C. E. TILLEY**-CAMBRIDGE · **T. VOGT**-TRONDHEIM · **W. WAHL**-HELSINGFORS · **T. WATANABE**-TOKYO · **F. WHIPPLE**-CAMBRIDGE, MASS. · **R. WILDT**-NEW HAVEN, CONN.

EDITORS

C. W. CORRENS — GÖTTINGEN
E. INGERSON — WASHINGTON
S. R. NOCKOLDS — CAMBRIDGE
F. A. PANETH — DURHAM
L. R. WAGER — OXFORD
F. E. WICKMAN — STOCKHOLM

VOL. I No. 2
1951

BUTTERWORTH-SPRINGER LTD · LONDON

Geochim. et
Cosmochim.
Acta

E 351
425

GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA

EDITORS

PROF. C. W. CORRENS, *Sedimentpetrographisches Institut der Universität, Lotzestr. 13, Göttingen, British Zone, Germany.*

DR. E. INGERSON, *United States Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Washington 25, D.C., U.S.A.*

DR. S. R. NOCKOLDS, *Department of Mineralogy and Petrology, The University, Cambridge, England.*

PROF. F. A. PANETH, F.R.S., *Londonderry Laboratory for Radiochemistry, The University, South Road, Durham, England.*

PROF. L. R. WAGER, F.R.S., *Department of Geology and Mineralogy, The University, Oxford, England.*

PROF. F. E. WICKMAN, *Naturhistoriska Riksmuseets, Mineralogiska Avdelning, Stockholm 50, Sweden.*

1951 VOLUME 1 NUMBER 2

CONTENTS

F. F. KOCZY: Factors determining the element concentration in sediments 73

E. PREUSS and S. VON GLISZCZYNSKI: Über den Berylliumgehalt einiger Wavellite ... 86

S. KORITNIG: Ein Beitrag zur Geochemie des Fluor 89

F. A. PANETH: A 17th century report on copper meteorites 117

F. E. WICKMAN and H. VON UBISCH: Two notes on the isotopic constitution of carbon in minerals 119

W. WAHL and H. B. WIIK: A check on some previously reported analyses of chondrites with exceptionally high content of sulphur, chromium or manganese ... 123

T. VOGT: The Tromöy meteorite—a new Norwegian stony meteorite 127

W. WAHL: An appeal to museums, institutions and scientific workers engaged in investigations of stony meteorites 128

Publishing Offices: 436 Strand, London W.C.2 (TEMple Bar 3911). Subscription per volume (including postage) £3 10s. 0d. (U.S.A. $9.50) *Distributors :* U.K., Australia, New Zealand, South Africa and Canada—*Butterworth-Springer Ltd., 4, 5, and 6 Bell Yard, Temple Bar, London W.C.2.* U.S.A.—*Academic Press Inc., 125 East 23rd Street, New York 10, N.Y.* Germany—*Lange & Springer, Reichpietschufer 20, Berlin W35.* For all other countries—*Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41-45 Neal Street, London W.C.2.*

BUTTERWORTH-SPRINGER LTD, 4, 5, 6 BELL YARD, TEMPLE BAR, LONDON W.C.2.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1951, Vol. 1, pp. 73 to 85. Butterworth-Springer, London

Factors determining the element concentration in sediments

F. F. Koczy

Oceanografiska Institutet, Gothenburgh

(*Received 1 August 1950*)

ABSTRACT

For geochemical purposes, it is most convenient to give the rate of sedimentation in units of weight per unit of area and time which can be called sedimentation intensity. The sedimentation intensity can be determined by means of formulae or a graph if the rate of sedimentation is stated in units of thickness per year and if the water content and the density of the sediment are also known. From the given weight percentages of an element in the sediment it is easy to calculate the sedimentation intensity of the element under consideration. An element can be transported to or away from the bottom, either in solution or in minerals carried in suspension. Assuming the chemical state to be more or less constant over a wide area or for a long period of time, the sedimentation intensity of an element may be divided by statistical methods into two components. The final concentration of the element in the sediment is determined by the content of the element in the minerals transported in suspension together with the element intensity of the chemically transported part. Thus it is possible to determine at least the direction of the chemical transport of the element. Three examples are discussed.

Introduction

The results of determinations of the elementary constitution of sediments are usually expressed as percentages of the dried sample. If the rate of sedimentation can be determined, as for example in varve clays, or estimated by biological methods as in the deep-sea clay of the tropical regions, more information can be obtained concerning the geochemistry of the sediments and the chemical changes which occurred before and after sedimentation. Chemical determinations treated by statistical methods allow conclusions to be drawn concerning both the chemical activity near the bottom, and the nature of the precipitating clay. For this purpose the rate of sedimentation should be expressed in units of weight per unit area and time (sedimentation intensity), rather than in units of thickness per unit time (sedimentation velocity).

The elements in the sediment are partly included in unweathered minerals, partly adsorbed by the clay products, and partly precipitated from the water. These different parts cannot easily be determined directly. If the sediments belong to a more enclosed region, the variations follow a random distribution with respect to the sedimentation intensity of the total sediment and of the constituents [1]. Moreover, as one fraction of the element is bound to the transported sediment, both intensities should be correlated. The regression coefficient gives the content of the element in the precipitating clay, and the regression line may be used to determine changes in the chemical composition of the clay after sedimentation.

I. Intensity of Sedimentation

The rate of sedimentation can be determined by two different methods [2]. The stratigraphic method uses an indicator which gives the age of a stratum in the

sediment. All methods of this type employ a known time-dependent variation of the indicator to attribute the age to certain strata. The rate of sedimentation is computed from the thickness of the layer above the dated stratum with respect to time, and is measured in units of length per unit time. The accuracy of this method is dependent on the assumption that, during the period under consideration, no change has occurred in the rate of sedimentation. The supply method determines the rate by estimation of the total supply of sediment to a closed basin during the unit of time, and of the area of the basin. The rate is expressed in units of weight per unit time and unit area, and it is assumed that the sediment is precipitated uniformly in the entire basin. In comparing the results of the two methods, it is necessary to take into account the water content and the density of the sediment. Generally, however, the rate estimated by the stratigraphic method is later calculated for a water content of zero. The water content is usually expressed as percentage weight of the wet sample. To compute the reduction factor the water content must be expressed as volume per cent.

The thickness l of a layer of sediment, measured in cm, represents a volume of l cm^3/cm^2. The water content in volume per cent is given by:

$$\frac{l_w}{l} = \frac{\rho}{\rho_w} \frac{w_w}{w} \tag{1}$$

where l_w is the water volume in the sediment layer of volume l/cm^2 and ρ_w and ρ are the densities of water and wet sediment respectively, and w_w and w the weights of the volumes l_w and l. On the assumption that the sum of the volumes of water and dried sediment is equal to the volume of the wet sediment:

$$l = l_w + l_s \tag{2}$$

The density ρ of the wet sediment is determined from:

$$\rho = \frac{\rho_s \ \rho_w}{\frac{w_s}{w} \rho_w + \frac{w_w}{w} \rho_s} \tag{3}$$

where ρ_s, ρ_w, and ρ are the densities of the sediment, water and wet sediment respectively, and $100 \frac{w_w}{w}$ is the water content and $100 \frac{w_s}{w}$ the sediment content in weight per cent of the wet sediment. To be independent of the varying water content and in order to obtain comparable results, the stratigraphic rate of sedimentation is expressed as thickness (l_s) per unit time. This is obtained by the definition of the volume and by knowledge of the density of the dried sediment. But this volume l_s is hypothetical: it is used only to facilitate comparison.

Equation (1) is thus transformed to:

$$\frac{l_w}{l} = \frac{\rho_s}{\frac{w_s}{w_w} \rho_w + \rho_s} \tag{4}$$

By combination of equations (2) and (4), the thickness of the sediment without water content and capillary space is:

$$l_s = \frac{\rho_w \, l}{\rho_w + \frac{w_w}{w_s}\rho_s} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \tag{5}$$

where $\frac{w_w}{w_s}$ is the weight or mass relation of water to sediment in a wet sediment sample.

By multiplying by ρ_s we obtain the mass of the volume l_s. As ρ_s is present in the formula for l_s, no new constant is introduced by this transformation. The rate of sedimentation, originally given as length l per unit time, is now transformed to sedimentation intensity:

$$S = \frac{\rho_w \, \rho_s}{\rho_w + \rho_s \frac{w_w}{w_s}} l \quad \text{g/cm}^2\text{/year} \tag{6}$$

If the rate of sedimentation is expressed in mm per 1000 years, the sedimentation intensity becomes g/m²/year; if the rate is expressed in cm per year, the intensity has the units g/cm²/year. The former is generally used for deep-sea sediments, and the latter for shelf sediments.

Figure 1 represents the conversion factor for l to S as determined by the two parameters, water content of the wet and density of the dry sediment. For this purpose the ratio w_w/w_s is expressed by the water content p as:

$$\frac{w_w}{w_s} = \frac{p}{100 - p} \tag{7}$$

As the chemical composition of the clay is usually expressed as weight per cent (K), we can, by using the sedimentation intensity, easily obtain the rate of sedimentation of the different elements, expressed as g/cm²/year. This rate is therefore termed the intensity of precipitation of the elements (E):

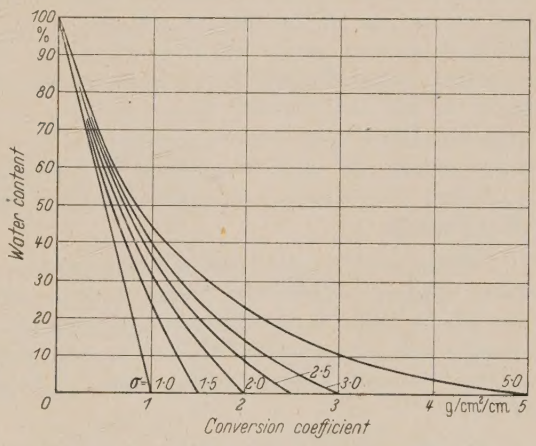

Fig. 1—Reduction coefficient for conversion of the rate of sedimentation (cm per year) into sedimentation intensity (g/cm²/year) in relation to water content and density of dry sediment.

$$E = \frac{K}{100} S \quad \text{g/cm}^2\text{/year} \tag{8}$$

II. Sedimentation Intensity of an Element and its Variation

Correns [3] has pointed out that the clays consist of five different groups of minerals; Winkler [4] has reduced them to four:

1—clay minerals formed during weathering;
2—residual minerals resisting weathering;
3—biogenetic constituents;
4—minerals formed after sedimentation.

Of these groups, only the second retains its original content of elements. The other constituents contain varying amounts of elements depending on the conditions during their formation and their existence. The clay adsorbs different elements, which can be exchanged by varying environmental conditions. The biogenetic constituents receive their element content partly by physiological activity, and partly by acting as nuclei for chemically precipitated elements.

After the sediments have been deposited the different constituents can interact, and elements in solution form new minerals. But this process does not affect the chemical composition—only the mineral content is altered. However, at the same time as new minerals are being formed on the sea bed, ions in solution can pass into the overlying water and be carried away. On the other hand, ions in solution can be adsorbed or elements precipitated from the overlying water on to the surface of the sediment layer if the chemical conditions there are different from those in the water. Thus if rocks are weathered on the sea bed and clay minerals are formed, the adsorbing power of the sea bed is increased, but at the same time a corresponding amount of elements which are stable in solution can be removed.

The intensity of sedimentation determines to a large extent the processes which will occur at the place of sedimentation. Where the total sedimentation is intense, the interaction of the settled sediment and the overlying water is of short duration. With decreasing sedimentation intensity, the sediments approach more and more closely a state of equilibrium between the chemical forces of the water masses and those of the sediments. From another point of view, it may be stated as a first approximation that, on the average and over a large area, the amount of an element transported per unit of surface is constant. For this statement to apply, it is necessary to assume a constant state of the water masses and a uniform supply of sediment.

Consequently, in a closed basin with a constant sediment source and uniform water masses, where the forces causing solution or precipitation are similar over the whole area, the sedimentation intensity of an element is statistically proportional to the intensity of the total sedimentation. By extrapolation, the intensity of the element sedimentation can be determined by setting the total intensity at zero.

By the method indicated in Section 1, we can calculate the sedimentation intensity of an element (E). As the total intensity (S) changes, the element intensity changes proportionally, the concentration of the element in the sediment being the proportionality factor (K):

$$E = K\,S \text{ g/m}^2\text{/year} \tag{9}$$

This equation applies only to dynamically transported sediment. We assume a source of sediment and a transporting agency which distributes the sediments over a wide area. The force of transportation varies with time and place, as does also the sedimentation intensity. The variations show a random distribution forming a statistical population: an element bound to the sediment follows these

variations. In the E–S diagram the statistics form a regression line through the origin. The element concentration is given by the tangent K. (Figure 2.)

But if a part of the element is transported to or from the surface independently of the total sedimentation, *i.e.* not by mechanical but by chemical forces, the equation is :

$$E = e + kS \text{ g/m}^2\text{/year} \tag{10}$$

where e is the part transported by chemical forces, and k the concentration of the element in the settling sediment.

The following relation between the concentrations in the settled and the settling sediment must also be valid:

$$K = e/S + k \tag{11}$$

This relation only applies if e is small compared to S, but often e cannot be disregarded in comparison with S, and then the total amount of precipitated material is $S+e$, and the equation becomes:

$$E = K\,(S+e) = e + kS \tag{12}$$

Here only $S+e$ is measurable, and therefore the equation must be transformed into:

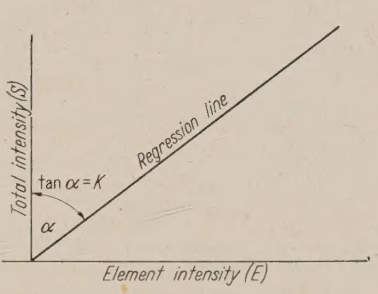

Fig. 2—Regression of the element intensity on the total intensity. The inclination of the regression line ($\tan\alpha = K$) gives the element concentration in the sediment.

$$K\,(S+e) = e - ke + kS + ke,$$

or

$$E = K\,(S+e) = e\,(1-k) + k\,(S+e) \tag{13}$$

Here K and $S+e$ are measurable, and the parameters k and $e\,(1-k)$ can be estimated statistically.

In this case, the chemically transported constituent is the element subject to investigation. If an amount e_1 is precipitated per unit time, this amount is added to each of the element intensities determined by dynamic forces, and thus the origin of the resulting E–S diagram is shifted to the left (0_1). If, on the other hand, an amount e_2 is dissolved per unit time, the intensity is diminished by this amount at every point, and the origin moves to the right (0_2). In the former the concentration of the element measured is lower than in the sediment transported by purely dynamic forces, and in the latter it is higher. (Figure 3.)

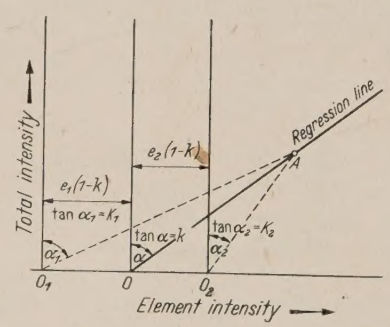

Fig. 3—Regression line, when the element is transported partly bound to the bulk of the sediment and partly independently of it.

If newly formed clay material, *i.e.* pure aluminium silicates or other silicates, is precipitated, the intensity of sedimentation is split into one part S_t giving the amount of sediment transported from another place, and another part S_o representing the amount of clay material chemically transported to and from the sea water per cm²/year. Then:

$$E = K\,(S_t + S_o + e) = e\,(1-k) + k\,(S_t + S_o + e) - kS_o \tag{14}$$

where k is the concentration of the element in the transported sediment and e the amount of the element directly precipitated from the water. The concentration K and the sedimentation S_t+S_o+e are obtained by measurement, and $e\,(1-k)-kS_o$ and k are estimated from the regression line.

Here, some of the constituents are transported by chemical forces. If an amount s_1 is precipitated uniformly over the whole area, the origin in the E–S diagram becomes 0_1; and if, on the contrary, an amount s_2 is transported away from the area at every point per unit time, the origin becomes 0_2. The element concentrations measured in the sediment are altered to K_1 or K_2 respectively. (Figure 4.)

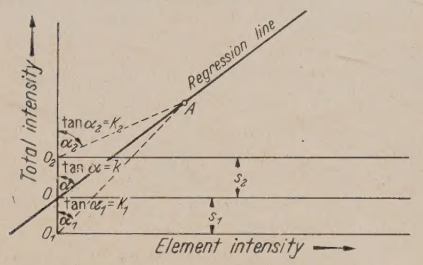

Fig. 4—Regression, when the bulk of the sediment consists of two parts, one of them containing the element under consideration.

Generally, neither of the cases described above will occur separately in nature; an E–S diagram showing both effects is normally obtained. In Figure 5 the original distribution without chemical alteration is represented by the coordinate system with origin 0_1. The original element concentration is k, the measured concentration K_A. The element intensity is diminished by an amount e, and the total sedimentation is increased by s_o.

III. Determination of the Statistical Parameters

The statistics e and k of our population can be determined either graphically or by means of mathematical statistics. The concentration k in the settling sediment is by definition the regression coefficient of the partial sedimentation on the total sedimentation, and is given by the inclination of the straight line represented by the population in a coordinate system formed by the variables S and E. (Figure 2.)

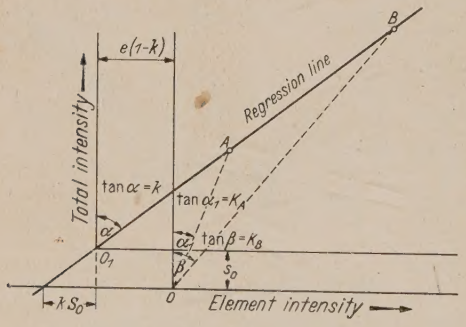

Fig. 5—Regression resulting from the combination of the cases described in Figures 3 and 4.

Using the general theory of mathematical statistics the regression coefficient is the covariance of the partial and total sedimentation to the variance of the independent variable S (total sedimentation):

$$\tan\alpha = k = \frac{\Sigma E\,(S-S_m)}{\Sigma(S-S_m)^2} \qquad (15)$$

$$(1-k)e = E_m - kS_m \qquad (16)$$

The standard deviation for E_m is $\frac{s}{\sqrt{n}}$, where s is the standard deviation for E if there are n different values for the pair E, S. Hence the standard deviation for k is:

$$\frac{s}{\sqrt{(S-S_m)^2}} \qquad (17)$$

The standard deviation for E, s, is found by taking:

$$\frac{\Sigma\,(E-E_{\text{calc}})}{\sqrt{n-2}} \tag{18}$$

In order to test the significance of the difference between the value k and any hypothetical value κ, with which it is to be compared, the t-value must be estimated:

$$t=\frac{(k-\kappa)\sqrt{\Sigma\,(S-S_m)^2}}{s} \tag{19}$$

In the same way the t-test is made for the e-value and any hypothetical value ϵ by calculating:

$$t=\frac{(e-\epsilon)\sqrt{n}}{s} \tag{20}$$

For further details of the mathematical treatment see FISHER [5].

IV. EXAMPLES

Two examples of varve clay and one of oceanic sediment will be given and discussed.

1. Content of radioactive material in varve clay

By measuring the radioactivity of varve clay, URRY [6] found a discrepancy between the summer and winter varves of clay from Hartford, Connecticut. As the average of one year's summer and winter varves is nearly constant, URRY supposed that every year the same amount of radioactive material is transported and precipitated, and that the only seasonal variable was the relation of the precipitation of the three main elements in the uranium series, uranium, ionium and radium.

From a curve drawn through these six summer values as well as through the six winter values, URRY tried to calculate the ages of the layers. But it seems to the author to be very dangerous to construct a curve when each end-point of the curve is determined by a single value only. For the summer values, the greatest difference for the four values in the centre is $0{\cdot}12\times10^{-12}$ g Ra/g, while the difference between the values of the end-points is only $0{\cdot}08\times10^{-12}$ g Ra/g. In the winter values the difference between the four values in the centre is as high as $0{\cdot}17\times10^{-12}$ g Ra/g, whereas the difference between the values of the end-points is $0{\cdot}2\times10^{-12}$ g Ra/g. The greatest difference for the year averages is $0{\cdot}17\times10^{-12}$ g Ra/g. It appears that the values are not sufficiently reliable to be used for age determination. Moreover, using URRY's values the author could not verify his results.

But the difference between the contents of radioactive material of the summer and winter varves is striking. URRY gives all parameters necessary for calculating the sedimentation intensity, and so we are able to investigate the sedimentation process. The values are given in Table 1.

Table 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
							0·62		0·03	
3734	W	1·51	40·6	4·5	0·42		0·91	1·53	−0·06	0.07
3735	S	1·04	29·0	7·0	0·87	1·29	0·86		−0·01	
3265	S	0·99	28·2	6·9	0·87		1·57	2·43	0·12	−0·08
	W	1·49	39·6	11·1	1·05	1·92	2·21		0·00	
3264	S	0·91	28·6	19·4	2·43		2·66	4·87	0·01	0·01
	W	1·62	39·4	17·1	1·64	4·07	1·25		0.09	
3247	S	0·87	27·1	11·0	1·43		1·54	2·79	0·01	0·11
	W	1·60	35·9	9·1	0·96	2·39	0·84		0·03	
3246	S	0·94	28·8	7·2	0·89		1·30	2·14	−0·05	−0·10
	W	1·66	38·7	8·0	0·78	1·67	1·50		−0·05	
3093	S	0·96	28·9	12·6	1·56		1·30	2·80	−0·09	0·02
	W	1·71	39·7	8·0	0·76	2·32				

1 Varve No.
2 S = summer, W = winter
3 Ra content of dried sample in 10^{-12} g Ra/g
4 Water content
5 Rate of sedimentation in mm
6 Total sedimentation intensity in g/cm²
7 Total sedimentation intensity in g/cm²/year
8 Ra sedimentation intensity in 10^{-12} g Ra/cm²
9 Ra sedimentation intensity in 10^{-12} g Ra/cm²/year
10 Deviation of the observed from the calculated value
11 Deviation of the observed from the calculated value per year in the average.

Calculating the regression of the element sedimentation on the total sedimentation intensity, the sedimentation equations are:

winter: $E = -0{\cdot}05 \pm 0{\cdot}04 + (1{\cdot}66 \pm 0{\cdot}09)S$ 10^{-12} g Ra/cm²/winter
summer: $E = 0{\cdot}09 \pm 0{\cdot}025 + (0{\cdot}872 \pm 0{\cdot}045)S$ g Ra/cm²/summer
year: $E = 0{\cdot}08 \pm 0{\cdot}04 + (1{\cdot}18 \pm 0{\cdot}045)S$ g Ra/cm²/year

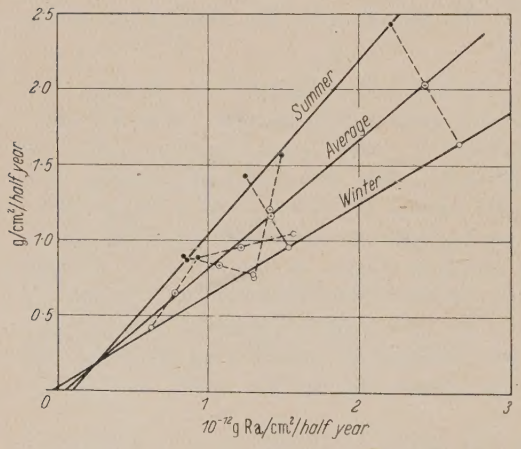

Fig. 6.

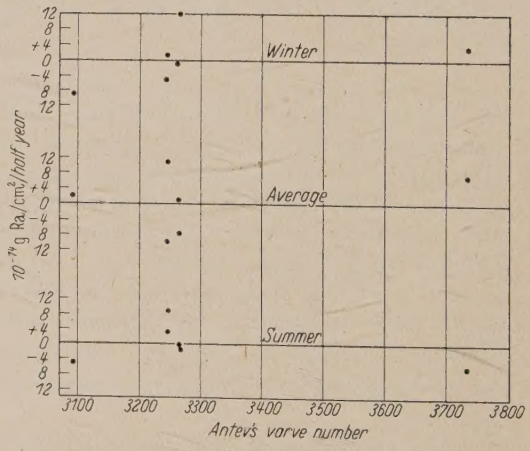

Fig. 7.

Fig. 6—Regression of Ra-sedimentation intensity on the total intensity in summer and winter sediment of Hartford, Connecticut, clay. The dotted lines connect the values for the same year.

Fig. 7—Deviations from the regression line.

The t-test shows that the probability for the parameter e to be zero for the summer values is 0·02 and for the year values 0·05 (which is significant) whereas the probability for the winter values to be zero is as high as 0·5.

The statistical treatment shows a pronounced distinction between the radioactive contents of the transported and sedimented clays. Chemical precipitation appears to be responsible for only a small part of the total amount of radioactive material precipitated. On the average for the six summers, $1{\cdot}17 \times 10^{-12}$ g Ra/cm^2 is precipitated with the clay, but during the same time only $0{\cdot}09 \times 10^{-12}$ g Ra/cm^2 is precipitated chemically. On the average, during the winter $1{\cdot}57 \times 10^{-12}$ g Ra is deposited per cm^2, and $0{\cdot}05 \times 10^{-12}$ g Ra/cm^2 is transported away after the sediment has settled. The small variation shows that the conditions were constant during the summer. The winter value is not definite, and it seems that the amount disappearing is not as high as $0{\cdot}05 \times 10^{-12}$, but probably only 0·01 to $0{\cdot}02 \times 10^{-12}$ g Ra/cm^2. This radioactive material may have been transported away in solution by the water, but it could also have diffused into the summer layers above and beneath.

2. Manganese in varve clay

Some measurements on varve clay by ARRHENIUS [7], who also used the term sedimentation intensity, can be applied to illustrate the disadvantages of the statistical method. This example emphasizes the care which is necessary in statistical work.

The original values are adjusted with regard to water and lime content. The water content is assumed to be 15% and the lime content 23%. The intensities for the manganese and the total sedimentation are calculated and given in Table 2.

Table 2

No.	*Total intensity* g/cm²/year	Mn *intensity* mg/cm²/year
758	3·55	3·75
759	3·22	3·28
760	4·85	4·35
761	4·00	3·95
762	3·12	3·00
763	5·02	4·80
764	3·60	3·40
765	4·07	4·31
766	4·07	4·14
767	3·90	4·80
768	5·15	5·55
769	2·99	3·44
783	5·30	6·40

The regression of the element on the total sedimentation is determined by the formula:

$$E = -(0{\cdot}34 \pm 0{\cdot}13) + (1{\cdot}13 \pm 0{\cdot}17)S \text{ mg/cm}^2\text{/time unit},$$

the time unit being the period of the summer sedimentation. In Figure 8 the regression line is represented by the dotted line, which divides the samples into two groups. One group consists of the values from the varves numbers 758 to 764 (indicated by circles), and the other contains the younger varves numbers 765 to

783 (indicated by filled circles). The calculations now yield two regression lines, one for the younger and one for the older varves.

$$E = (0{\cdot}39 \pm 0{\cdot}07) + (0{\cdot}87 \pm 0{\cdot}10)S \text{ mg Mn/cm}^2\text{/summer}$$
$$E = (0{\cdot}50 \pm 0{\cdot}18) + (1{\cdot}01 \pm 0{\cdot}23)S \text{ mg Mn/cm}^2\text{/summer.}$$

The difference between the content of the younger and the older varves is not significant, as the probability of the difference being zero is about 0·2. The *t*-test for

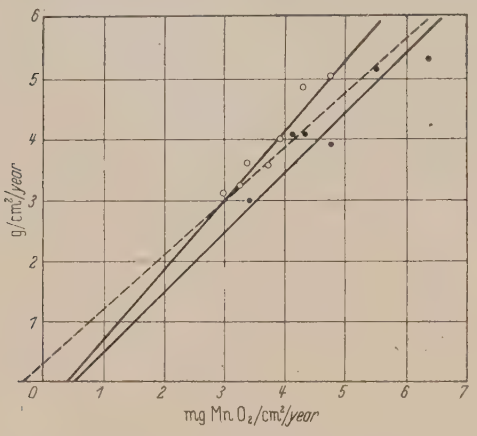

Fig. 8.

Fig. 8—Regression of the Mn-sedimentation intensity on the total intensity in varve clay of the Uppsala region.

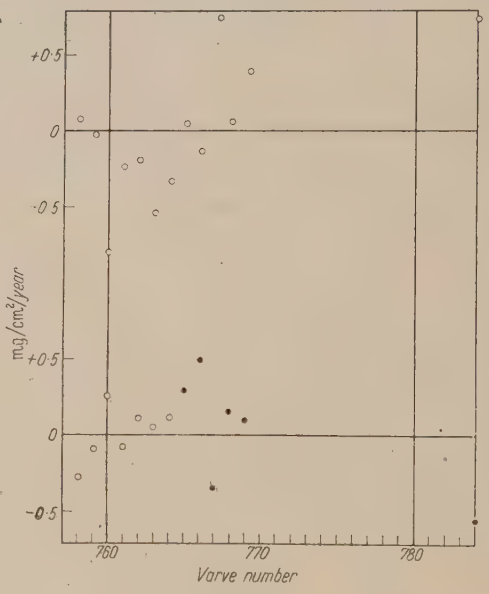

Fig. 9.

Fig. 9—Deviations from the regression line. Upper graph for total material.—Lower graph for material divided into two classes.

the *e*-values gives a probability for *e* to be zero of 0·01 for the younger and of 0·05 for the older varves: both can be considered significant.

This example shows that the mathematical treatment can give faulty results, if special care is not taken regarding the variation in the element content of the transported sediment. Figure 9 shows the deviations of the element content for different years. The value calculated by the regression equation for the first group of varves is higher than that found experimentally, but for the last group it is lower, indicating that the actual content of manganese in the transported sediment is increasing with time. By separating the material into two parts it is possible to estimate the average content of manganese in the younger and in the older sediments. The directly precipitated manganese amounts to the same, or nearly the same, value in both periods, indicating that the conditions for the precipitation of manganese were approximately constant during both periods. During the older period 3·40 mg Mn is transported to every cm²/year, whereas during the younger period the amount is 4·27 mg Mn/cm²/time unit. The directly precipitated manganese amounts to about 10% of the manganese carried by the sediment.

3. Titanium sedimentation in the equatorial Atlantic

Titanium minerals are highly resistant to weathering, and the titanium content of clay can be used to determine the amount of unweathered material in the sediment.

For this investigation, the values of total and element sedimentation intensity are used as calculated by Koczy [1]: he used the determination of titanium content [8], [9], and the rate of sedimentation [10] of the sediments taken by the *Meteor* expedition. As shown by the graph, some of the values do not conform to the general pattern of the majority of values. These are the values at stations 265, 266, 274 and 220. As shown earlier, at stations 264, 265 and 266 the intensity of sedimentation is exceptionally high, and as these values are isolated it was concluded that the large amount of sediment settling in these places had its origin in the ocean. It is possible that volcanic material has been precipitated, or that due to movements of the ocean bed the sediment has slumped down from the newly formed slopes to deeper-lying basins. Station 274 is in the region of the Verde Islands, known as a centre of volcanic activity. Station 220, with sediments poor in lime, lies near the continental shelf, and it can be supposed that local submarine slumping may have increased the sedimentation intensity. To avoid disturbances in the calculation of the regression line, stations 220, 223, 264, 265, 266, 274, 290, 308 and 309 were excluded.

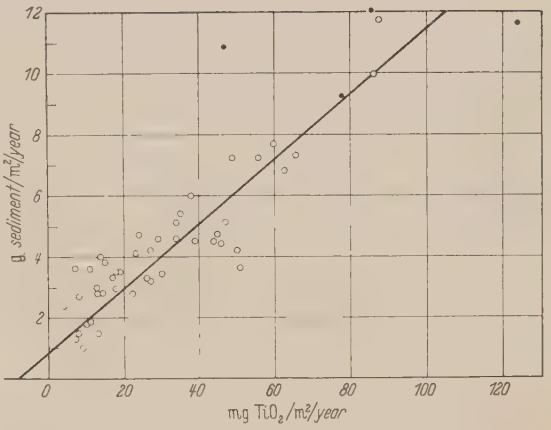

Fig. 10—Regression of the Ti-sedimentation intensity on the total intensity of deep-sea clay from the equatorial Atlantic Ocean. For calculating the regression line, values represented by filled circles and the following values, which should lie outside the graph, are not taken into consideration:

Ti-*intensity* mg/m²/year	*total intensity* g/m²/year
25	23·4
112	13·5
52	13·8
28	14·4
254	8·9

The regression line is obtained by the calculation:

$$E = -7{\cdot}9 \pm 1{\cdot}9 + (9{\cdot}42 \pm 0{\cdot}97)S \text{ mg } TiO_2/m^2/\text{year}.$$

The precipitating sediment shows a TiO_2-content of 0·94%, which is decreased after sedimentation. As it can hardly be assumed that titanium is dissolved by the bottom water, it can be supposed that titanium-free material is precipitated in the ocean. The possible annual amount of titanium-free material precipitated per m^2 is calculated to be 0·84 g. The author has shown that such a precipitation does occur in the region concerned, by using the determination of the silica content in the water layers close to the ocean bed. The water more then 20 m above the bottom is very rich in silica (about 150 g-atoms/L), whereas the water close to the bottom is poor in silica, indicating a precipitation of silica to the bottom, at least in the low-lying places.

But there is another factor which can perhaps influence the regression line. If there is a sorting of titanium on the sea bed, it follows that this must proceed in a definite direction—thus the areas with intense sedimentation will be rich in titanium. This conclusion can be reached logically from the fact that the finer sediment is carried away from the small hills on the bed and is held in suspension for a time. The

water dissolves some of the silica in this suspended sediment, and therefore the titanium content increases in localities having higher total sedimentation intensities.

Further details regarding processes in the ocean basins will be discussed in a subsequent paper. Here it will only be stated that the foregoing treatment can give at most a very rough estimation of the processes of sedimentation on the ocean bed. The conditions are not the same over the whole area, and therefore the average which is obtained is not significant. Varying factors include the titanium content of the supply material, and the intensity and direction of the chemical interaction of the water masses.

Discussion

The determination of the actual rate of sedimentation is always made by an indicator, as for example by varves, or by fossils indicating climatic variations. The latter method lacks precision, and if the period is long there can be many disturbing factors: thus the apparent sedimentation rate may be illusory. Slumping causes the accumulation of the sediments in the deeper levels, and this causes differences between the actual and measured rates of sedimentation. Such catastrophic alterations of the measured rate are characteristic of the sea bed, and they change the overall picture which would be obtained if the distribution of the sedimentation rate was determined only by currents and chemical forces. In the *E-S* diagram these alterations are represented by points falling outside the regression line, and its random deviation. These values can be corrected by a straight line drawn through the origin (Figure 11). If the regression line itself passes through the origin, indicating that no chemical alterations have occurred, the representative points merely change their positions on the regression line. In environments which do not cause chemical changes of the constituents of the sediment, slumping cannot be detected, and the deviation is not increased. But an increase in chemical activity on the ocean bed increases the deviation. Another factor increasing the deviation is the error made in the determination of the constituents. These deviations are shown in the graph as arrows with constant sedimentation intensity *S*.

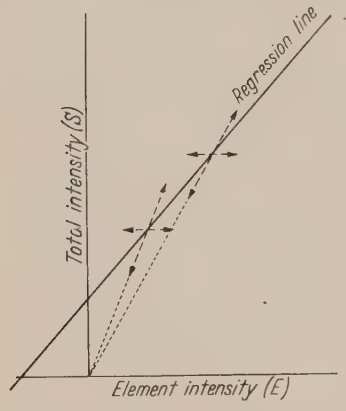

Fig. 11—Variation of the regression line caused by faulty determination of element concentration or rate of sedimentation.

The general equation (14) shows the relationship of the sedimentation intensities of an element, the element-free clay and the residual sediment which is composed of clay particles, residual minerals, and ions attached to both components. Considering one element, two parameters are obtained, one of which gives the concentration of the element in the sedimenting clay, while the other represents the chemical changes. It is, however, impossible to differentiate between the chemical action on the element itself and that on the rest of the sediment. Both terms, $e(1\text{-}k)$ and $-kS_o$, refer to constituents of the sediment which are precipitated in amounts independent of the sedimentation intensities of the other constituents, and at the same time constant over a large area and/or long time. Hence the constant terms give the sedimentation as uninfluenced by local current variations. Of course this constancy is an average, and it does not necessarily represent the actual situation

in the ocean in the sense that everywhere on the ocean bed the same amount of sediment constituents (transported in solution) is precipitated or removed. The main point is that the sedimentation process is divided into two parts, one being more constant over an area and the other varying from place to place. On the shelf, where the total precipitation is great, chemical sedimentation does not play any role, but in deep water it can be considerable.

Summary

In the present paper an attempt is made to obtain, with the aid of statistical methods, a picture of the mechanism determining the concentration of the constituents in clay sediments. For this purpose the sedimentation intensities are calculated in g/sec/cm^2, taking into consideration the water content and the density of the clay. An equation and a graph for the conversion of the rate to intensities of sedimentation are given.

By the linear regression of the element sedimentation on the total sedimentation, the element intensity is split into two components: one of them is bound to the total sedimentation but the other is independent of it. The independent part seems to be more constant over an area and is supposed to be transported in solution. It was not possible by this method to distinguish between the different chemical processes, or to determine their intensities.

The method was first demonstrated on two examples, where the rate was given by varves. Chemical activity on the precipitated clay could be detected in both – its amount could be calculated and the significance determined.

An example from the large field of deep-sea clay is also given. It concerns the titanium sedimentation intensity in the equatorial part of the Atlantic Ocean. It could be shown that about 20% of the total sedimentation is caused by chemical activities, including organic precipitation. The titanium content as TiO_2 of the dynamically-transported sediment is determined to be 0·97%.

References

[1] Koczy, F. F.; Zur Sedimentation und Geochemie im äquatorialen atlantischen Ozean. Medd. Oceanogr. Institutet No. 17, 1950, and Die bodennahen Wasserschichten der Tiefsee. Naturwiss. 1950 **37** 360. [2] Sverdrup, H. U., Johnson, M. W., and Fleming, R. H.; The Oceans: New York 1942, p. 1036. [3] Barth, T., Correns, C. W., and Eskola, P.; Die Entstehung der Gesteine: Berlin 1939. [4] Winkler, F.; Clays and their Properties—An Interpretation. Research 1949 **2** 175. [5] Fisher, R. A.; Statistical Methods for Research workers: 2nd Ed. Edinburgh 1946. [6] Urry, W. D.; The Radium Content of Varved Clay and a Possible Age of the Hartford, Connecticut, Deposits. Amer. J. Sci. 1948 **246** 689. [7] Arrhenius, G.; Den glaciala lerans varvighet. The varvity of the glacial clay. Sver. Geol. Unders. Ser. C. No. 486 (with English summary) 1947. [8] Correns, C. W.; Die Sedimente des äquatorialen atlantischen Ozeans A. Die Untersuchungsmethoden. Wisssch. Erg. Deutsch. Atl. Exp. " Meteor ". Bd III Teil 3. 1. Lieferung. 1935. [9] Correns, C. W.; Die Sedimente des äquatorialen atlantischen Ozeans C. Die Untersuchungsergebnisse. Wiss. Erg. Deutsch. Atl. Exp. " Meteor ". Bd III Teil 3. 2. Lieferung. 1935. [10] Schott, W.; Die Sedimente des äquatorialen atlantischen Ozeans. B. Die Foraminiferen. Wiss. Erg. Deutsch. Atl. Exp. " Meteor ". Bd III Teil 3. 1. Lieferung. 1935.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1950, Vol. 1, pp. 86 to 88. Butterworth-Springer, London

Über den Berylliumgehalt einiger Wavellite

E. Preuss
Mineralogisches Institut
der Universität, München

S. von Gliszczynski
Mineralogisches Institut
der Universität, Münster i.W.

(*Eingegangen 30. März 1950*)

ABSTRACT
Wavellites from different places have been spectroscopically examined. They contain up to 1% BeO and can be divided into three types.

Gelegentlich einer Exkursion in den Südharz im Jahre 1930 wurden einige Quarzporphyre vom Auerberg bei Stolberg aufgesammelt, die ausser den charakteristischen Quarzdihexaedern (" Stolberger Diamanten ") noch würfeligen Pyrit und äusserst selten haarförmigen Antimonit aufwiesen. Bemerkenswert war die Anwesenheit von Wavellit in hellbraunen Krusten auf zerklüfteten Hohlräumen, mitunter in Form kleiner, rundlicher Warzen bis zu 3 mm Dicke mit deutlich radialstrahliger Struktur.

Nach dem Zerbröckeln der Wavellitkrusten erwies sich nur die oberste Schicht von hellbrauner Farbe, der darunter liegende Wavellit war farblos. Im übrigen erwies sich die oberste Schicht bei der optischen Überprüfung als lichtbräunlicher Chalcedon.

Das Vorkommen des Auerberger Wavellit ist nicht unbekannt; in Hintzes Handbuch der Mineralogie wird dieses Vorkommen auch erwähnt, wo dieses Mineral — im Gegensatz zu unseren Funden — weissliche, radialstrahlige Kugeln bis zu 1 cm Durchmesser bildet.

Der Wavellit vom Auerberg bei Stolberg wurde erstmalig 1939 im Göttinger Mineralogischen Institut spektrographisch untersucht. Da sich ein auffällig hoher Berylliumgehalt ergab, wurden noch weitere Wavellite anderer Fundorte (s. Tabelle) überprüft. Die Nadellängen der einzelnen Wavellitkriställchen schwankten je nach Fundort zwischen 2 cm und 1 mm. Bemerkenswert ist dabei, dass nur in den Proben vom Friedrich Auguststollen am Auersberg im Erzgebirge sich ähnlich hohe Berylliumgehalte bei den Wavelliten nachweisen liessen. Die erste Vermutung einer Fundortverwechslung infolge ähnlich lautender Namen (Auerberg-Harz und Auersberg-Erzgebirge) erwies sich als irrig, nachdem weitere Proben des erzgebirgischen Fundpunktes nach Beendigung des letzten Krieges besorgt und untersucht werden konnten. Bei diesen Proben wurden auch innere und äussere Enden der Wavellitnadeln getrennt untersucht, ohne jedoch dabei einen Unterschied in der Höhe des Berylliumgehaltes nachzuweisen. Die Proben von Langenstriegis enthielten nur in einem Falle einen durchschnittlich höheren Berylliumgehalt.

Die Spektralanalyse wurde im Kohlebogen ausgeführt. Die Proben wurden zuerst nach der Mannkopff-Petersschen Glimmschichtmethode aus der Kathode aufgenommen, um auch die geringsten Beimengungen zu erfassen. Für die quantitativen Bestimmungen wurden die Proben aus der Anode verdampft, da die Tonerde dann nicht zum Verspritzen neigt. Hierfür wurden 5 mg kleiner, ausgelesener

Mineralsplitter in die Kohlebohrung (2·5 mm weit, 3 mm tief, 5 mm äusserer Durchmesser) gefüllt. Vor der Aufnahme muss das Kristallwasser durch vorsichtiges Erhitzen entfernt werden. Der Vergleich erfolgte mit Eichmischungen, die aus Al_2O_3, BeO und Na-Phosphat gemischt waren. Der Fehler der Gehaltsschätzung für BeO dürfte kaum den Faktor 2 überschreiten.

Tabelle 1—Analysen von Wavellit und einiger anderer Phosphate verschiedener Herkunft

Nr.	*Mineral*	*Herkunft*	BeO-*Gehalt in* % *
1	Wavellit	Auerberg, Stolberg, Harz	0·5–1·0
2	,,	Auersberg, Erzgebirge	1·0
3	,,	Friedrich Auguststollen, Auersberg, Erzgebirge	1·0 (bis 0·5)
4	,,	desgl.	0·3
5	,,	Iserlohn, Westfalen	0·01–0·1
6	,,	Nickelwerk Iserlohn, Westfalen	0·01
7	,,	Diez, Nassau	0·02
8	,,	desgl.	0·01
9	,,	Dillenburg, Nassau	0·01
10	,,	Oberscheld b. Dillenburg	0·005–0·01
11	,,	Langenstriegis, Erzgeb.	0·3
12	,,	desgl.	0·02
13	,,	desgl.	0·01
14	,,	Altmannsgrün, Ölsnitz	0·01
15	,,	desgl.	0·01
16	,,	desgl.	0·01
17	,,	Chester County, Penn.	0·02
18	,,	Barnstaple, England	0·01–0·1
19	Peganit	Langenstriegis, Erzgeb.	0·01
20	Variscit	Messbach bei Plauen	0·002
21	,,	Ölsnitz, Sachsen	0·002
22	Phosphorit	Diez, Nassau	0·01
23	,,	Eichen	0·01
24	,,	Amberg	0·001–0·002
25	,,	Honnef, Bonn	0·001
26	,,	Peine	—
27	,,	Hörde	0·001
28	,,	Sombrero	—
29	,,	Estremadura	0·001
30	Staffelit	Weilburg	0·001

* Der wechselnde oder fehlende Berylliumgehalt ist ohne Einwirkung auf die Höhe der Brechungswerte. Mittels Einbettungsmethode bei gelbem Licht wurde gefunden:

$$n_\alpha \sim n_\beta = 1{\cdot}528 \pm 0{\cdot}005 \text{ (13 Messungen)}$$

$$n_\gamma = 1{\cdot}551 \pm 0{\cdot}002 \text{ (16 Messungen)},$$

was völlig mit den Literaturangaben übereinstimmt.

Die Aufnahme von Beryllium in Aluminiumminerale — vor allem im sedimentären Kreislauf — ist durch die Untersuchungen von V. M. Goldschmidt [1] ausgesprochen worden, da die Hydroxyde von Aluminium und Beryllium eine ähnliche Basizität aufweisen. Im übrigen wies bereits H. S. Washington [2] wenig früher darauf hin, dass dem Element Beryllium eine weitere Verbreitung zugesprochen werden muss, als gemeinhin angenommen wird.

In den zum Vergleich aufgenommenen Phosphoriten konnten nur wesentlich geringere Berylliumgehalte gefunden werden. In zwei Fällen wurde überhaupt kein Beryllium festgestellt. Wir sehen daraus, dass bei günstigen Bildungsbedingungen erhebliche Mengen von Beryllium in den Wavellit aufgenommen werden können. Das Atomverhältnis von Be: Al kann also bis zu 1: 20 steigen, gegenüber einem Mittelwert von etwa 1: 5000 (nach V. M. Goldschmidt [3]). Beryllium ersetzt höchstwahrscheinlich auch im Gitter das Aluminium. Wavellit ist ein typisch späthydrothermales Mineral, das die anfallenden Berylliummengen eingebaut hat.

Es wurden noch weitere Beimengungen gesucht. Gallium konnte nur in einigen Glimmschichtaufnahmen gefunden werden; sein Gehalt liegt sehr niedrig, jedenfalls um 1/10 niedriger als in zwei chemisch reinen Al_2O_3-Proben. Gallium ist also nicht, wie gelegentlich in anderen Aluminiummineralen, bevorzugt aufgenommen worden; eher ist bei den Bildungsbedingungen eine Trennung eingetreten.

Vanadium tritt in den Proben von Langenstriegis und Altmannsgrün in höheren Gehalten auf, die zwischen 0·01 und 0·1% liegen. In anderen Proben ist er wesentlich niedriger und fehlt in den Wavelliten sowohl vom Auerberg im Harz als auch vom Auersberg im Erzgebirge.

Chrom tritt gleichzeitig mit Vanadium mit weniger als 0·001% auf. Beide vertreten wahrscheinlich, wie auch in anderen Phosphaten, den Phosphor. Die hellgrüne Farbe dieser Vanadium-reichen Wavellite könnte damit in Zusammenhang gebracht werden, umsomehr, als die farblosen Varietäten von Langenstriegis bzw. Ölsnitz den geringsten Vanadiumgehalt aufweisen.

Die Aufnahme dieser Elemente in den Wavellit ist natürlich nur möglich, wenn diese Stoffe bei der Bildung angeboten werden. Erst in zweiter Linie entscheidet dann die Einbaumöglichkeit in das Gitter. Damit werden also Rückschlüsse auf die Mutterlösungen und auch auf die Bildungsbedingungen möglich, wenn wir die Elemente Be, V und Ga vergleichen.

Die Untersuchung ergab dabei drei Typen:

1. hoher Berylliumgehalt (0·3–1%)
2. hoher Vanadiumgehalt (0·01–0·1%)
3. niedriger Berylliumgehalt (um 0·01%) und gleichzeitig niedriger bzw. fehlender Vanadiumgehalt.

In allen drei Typen ist der Galliumgehalt sehr niedrig. Weitere, ins Einzelne gehende Deutungen — vielleicht auch weitere Typen — können erst an einem grösseren Material unter Berücksichtigung der minerogenetischen Verhältnisse durchgeführt werden.

Die Arbeit wurde am *Mineralogischen Institut der Universität Göttingen* begonnen und in München und Münster i.W. beendet.

Literatur

[1] Goldschmidt, V. M. und Peters, Cl.; Zur Geochemie des Berylliums, S. 360–376. Nachr. Gött. Akad. Wiss. Math.-Naturw. Kl. 1932. [2] Washington, Henry S.; Amer. Miner. 1931 **16** 37–41. [3] Goldschmidt, V. M.; Geochemische Verteilungsgesetze IX, S. 120. Oslo: 1938.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1951, Vol. 1, pp. 89 to 116. Butterworth-Springer, London

Ein Beitrag zur Geochemie des Fluor

(Mit besonderer Berücksichtigung der Sedimente)

S. Koritnig

Sedimentpetrographisches Institut der Universität Göttingen

(*Eingegangen 9. November 1950*)

ABSTRACT

The fluorine and P_2O_5 content has been determined in more than 100 samples of magmatic and sedimentary rocks (single rocks and average mixtures). In numerous computations the fluorine is allotted to the minerals of the rocks and in this way regularities of distribution and migration recognized. From the single fluorine values the average content of eruptive and sedimentary rocks, and of the upper lithosphere, is calculated. Finally an attempt is made to draft the fluorine metabolism and circulation in the earth.

1. Vorbemerkungen

Angeregt durch Herrn Prof. Correns, der mich auf die noch wenig bearbeiteten Probleme der Geochemie des Fluor aufmerksam machte, habe ich mich mit längeren Unterbrechungen, seit 1946 damit beschäftigt. Die Ergebnisse meiner Untersuchungen seien im folgenden gegeben.

Bis vor nicht allzulanger Zeit war über die Geochemie des Fluor fast nichts bekannt. Erst in den letzten Jahren sind eine Reihe von Arbeiten wie z.B. die von Shepherd [41], B. Wasserstein [49] und Barth [3] erschienen, die zeigten, dass das Fluor ein weit häufigeres Element ist, als es bislang angenommen wurde. Es rückte an die 13. Stelle in der Häufigkeitsreihe der Elemente und ist damit fast doppelt so häufig wie das Chlor.

Das Ziel dieser Arbeit war, neben der Beschaffung neuer Daten über den Fluorgehalt, insbesondere in Sedimenten, vor allem quantitative Angaben über die Verteilung des Fluors innerhalb einzelner Gesteine zu erhalten, um so gleichzeitig Gesetzmässigkeiten der Verteilung und Wanderung zu erkennen. Daneben sollten auch die Grundlagen für die Durchschnittswerte und für eine Fluorbilanz, wenn auch nur in groben Zügen, soweit dies bei der beschränkten Probenzahl möglich war, gewonnen werden.

Eine Untersuchung ausgewählter Einzelminerale auf ihren Fluorgehalt ist einer weiteren Arbeit vorbehalten. Hier wurden an Einzelkomponenten nur die Bestimmungen ausgeführt, die zu den Berechnungen der Einzelbilanzen notwendig waren. Auf einen weiteren Kreis wurde verzichtet, da bei der Verfolgung einzelner Mineralkomponenten auf andere Gesichtspunkte, vor allem die der Abtrennbarkeit der Gemengteile, bei der Probewahl besonders Rücksicht genommen werden muss. Diese Gesteine werden aber dann meist weniger allgemein gültige Typen vertreten. Hier aber sollten gerade diese betrachtet werden. Nicht zuletzt aber sollten erst die Ergebnisse dieser Untersuchungen auch dazu dienen, eine besonders zweckmässige Auswahl der Mineralkomponenten zu gewährleisten, um bei der relativ immer beschränkten Probenzahl wirklich die dringlichsten Fragen beantworten zu können.

Das Untersuchungsmaterial bestand 1. aus den von Noll [29] und von v. Engelhardt [14] zusammengestellten Durchschnittsproben, in den Tabellen immer

mit (N) und (E) gekennzeichnet, 2. einigen von den geochemischen Arbeiten V. M. Goldschmidts und seiner Schüler hier im Institut noch vorhandenen Proben, die nicht im Schrifttum aufgeführt wurden, mit (G) bezeichnet, insbesondere Salzgesteine, und 3. Material aus eigener Aufsammlung. Auch eine Reihe von gut untersuchten Tonen aus den Sammlungen des Min. Institutes der Universität Rostock und vier wertvolle Proben der Atlant. "Meteor-Expedition" 1925–1927 und zwei Kieselschieferproben von Herrn Prof. Correns standen mir durch freundliche Überlassung zur Verfügung.

Analytische Bestimmungsmethoden.—Die ausführliche Beschreibung der von mir dazu ausgearbeiteten Bestimmungsmethode findet sich bei Koritnig [25]. Hier soll der Analysengang nur kurz skizziert werden.

Die Proben—auch Karbonatgesteine—wurden mit Ätznatron aufgeschlossen und mit möglichst wenig Wasser gelöst. Die in der stark alkalischen Lösung unlöslichen Niederschläge von $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $Ti(OH)_4$ usw. wurden abfiltriert und im Filtrat die Kieselsäure und das Aluminium im wesentlichen durch Neutralisation mit Schwefelsäure und Pufferung mit Ammonkarbonat nach dem üblichen, hier nur etwas abgeänderten Verfahren, entfernt. Die Ausschaltung der verschiedensten Störfaktoren durch geeignete Massnahmen machte es dann möglich, in der resultierenden schwefelsauren Natriumsulfatlösung das Fluor mit Titan und Peroxyd bis zu einem Mindestgehalt von 0·015 mg F/100 ml lichtelektrisch-kolorimetrisch zu bestimmen. Als Einwaage wurde i.a. 1 Gramm Substanz verwendet. Nur bei den Steinsalzgesteinen waren es bis zu 10 Gramm. Der Natriumchlorideinfluss wurde bei diesen Bestimmungen beim Kolorimetrieren empirisch ausgeschaltet, indem immer in Lösungen von 10 g NaCl/100 ml gearbeitet wurde, für die die Eichkurve eingestellt war. Ähnlich wurde beim Polyhalit der Begleitionenfehler kompensiert.

Bei den Karbonatgesteinen war es notwendig, den gefällten SiO_2–$Al(OH)_3$–Niederschlag (meist ganz geringe Mengen) nochmals mit Ätznatron aufzuschliessen, um beim Hauptaufschluss durchgegangenes Ca^{++}, das auch Fluor gebunden haben könnte, zu entfernen.

Die Phosphorsäure wurde nach dem üblichen Verfahren als Phosphorammonmolybdat nach Woy [52] gefällt und nach Finkener [17] bzw. Sarudi [38] bei 175° C getrocknet und dann gewogen. Für diese Bestimmungen wurden meist 2 Gramm eingewogen.

Die Fluorbilanz im Einzelgestein.—Clarke und Washington [7] rechneten seinerzeit bei der Festlegung ihrer Durchschnittswerte, wie bekannt, resigniert über die mangelhaften Fluorbestimmungen, allein mit dem Apatit als Hauptträger des Fluorgehaltes in den Gesteinen. Den von Glimmern und Hornblenden usw. herrührenden Anteil schätzten sie so gering, dass sie diesen Fehler durch die Rechnung von 1/10 P_2O_5 (theor. Wert für reinen F–Apatit 1/11·6) statt etwa 1/12–1/30, was dem natürlichen Fluorgehalt der meisten Apatite entspräche, als mehr oder minder ausgeglichen wähnten. Es ist dies insofern verwunderlich, als diese Autoren damals schon aus zahlreichen Mineralanalysen über die recht merklichen Fluorgehalte von Glimmern und Hornblenden (Grössenordnung bis mehrere Zehntelprozente) unterrichtet waren, und diese Komponenten in vielen Gesteinen doch zu den wesentlichen Gemengteilen gehören. Barth [3] konnte in seiner Arbeit auch sehr deutlich zeigen, dass in seinen untersuchten granitischen und syenitischen Gesteinen die Fluorgehalte ein Beträchtliches diesen nach den früheren Ansichten mit der Faustregel 1/10 P_2O_5 = F zu erwartenden Fluorgehalt übersteigen. Allerdings spielt hier sicher auch z.T. Flussspat neben den Glimmern und Hornblenden noch eine wichtige Rolle.

Es soll hier versucht werden, die in einzelnen Gesteinen bestimmten Fluormengen quantitativ auf deren Mineralbestand zurückzuführen. Ein Teil des Fluor kann dem praktisch in jedem Gestein mehr oder weniger enthaltenen Apatit zugeschrieben werden. Es wurde deswegen auch in allen Proben parallel zum Fluor der P_2O_5–

Gehalt bestimmt. In den angeführten Beispielen wurde i.a. 1/12 P_2O_5 als die dem Apatit entsprechende Fluormenge verrechnet. In vielen Fällen mag der tatsächliche Wert zwar tiefer liegen, bis um etwa 1/20 der Phosphorsäure. Der dadurch entstehende Fehler ist aber meist in Anbetracht des relativ geringen P_2O_5–Gehaltes nicht bedeutend. Vor allem kann aber dann alles darüberhinausgehende Fluor sicher nur in anderen Mineralkomponenten enthalten sein.

Der verbleibende Rest wurde dann in den vorhandenen Glimmern, Hornblenden, Flussspat und sonst noch beobachtbaren Fluorträgern, die mikroskopisch festgestellt und quantitativ bekannt waren, untergebracht. Meist konnten die Beispiele so gewählt werden, dass ausser Apatit nur mehr eine Hauptkomponente, Glimmer oder Hornblende, eine Rolle spielte, und so aus deren bekannter Menge auf den Durchschnittsfluorgehalt dieser Komponente rückgerechnet werden konnte.

Schwierig war es, die einem eventuell vorhandenem Fluorit äquivalente Fluormenge festzustellen. Schon so geringe Mengen, die dem Auge leicht entgehen können, machen noch verhältnismässig viel aus. Eine Berücksichtigung desselben war nur dort möglich, wo der Flussspat im Dünnschliff oder der Schwermineralfraktion festgestellt und ausgezählt, oder wenigstens geschätzt werden konnte, oder wo der Fluorgehalt der anderen Fluorträger, meist Hornblenden und Glimmer, durch Bestimmung an der Einzelkomponente bekannt war. In einigen Beispielen wurde dies ausgeführt. Wo beides nicht möglich war, vor allem bei feinkörnigeren Sedimenten, gibt der durch den aus der Differenz berechnete Durchschnittsfluorgehalt für die restliche Mineralkomponente nur eine obere Grenze an. Wie weit der Wert vom wahren abweichen mag, also mehr oder weniger Fluorit daneben noch vorhanden ist, kann z.T. bei magmatischen Gesteinen aus paragenetischen Gründen vermutet werden. Andere sehr stark fluorhaltige, versteckte Minerale ausser Flussspat spielten in den gewählten Beispielen wohl keine Rolle.

Tabelle 1—F- *und* P_2O_5-*Gehalte magmatischer Gesteine*

An. Nr.	*Gestein*	% F	% P_2O_5
1	Durchschnitt v. 24 deutschen Greisen (E)	2·04	0·150
2	Lithionitgranit, Eibenstock Sachsen	1·70	0·064
3	Durchschnitt v. 14 deutschen Graniten (N)	0·245	0·147
4	Durchschnitt v. 13 deutschen Graniten (An. Nr. 3 ohne Gestein An. Nr. 2)	0·133	0·157
5	Durchschnitt von Brockengranit, Schierke Harz (G)	0·086	0·050
6	Granodiorit (Opdalit), Ulsberg Norwegen	0·066	0·254
7	Quarzdiorit (Tonalit), Adamello Südtirol	0·034	0·080
8	Syenit, Zischewitz bei Dresden	0·106	0·219
9	Durchschnitt v. 22 Nephelinsyeniten (E)	0·119	0·266
10	Durchschnitt v. 11 deutschen Gabbros (N)	0·031	0·021
11	Durchschnitt von Gabbro, Harzburg (G)	0·040	0·056
12	Liparit, Eisenbach, Ungarn	0·075	0·033
13	Trachyt, Drachenfels, Siebengebirge	0·083	0·140
14	Durchschnitt v. 14 Andesiten, Methana (E)	0·039	0·129
15	Durchschnitt v. 6 Andesiten, Ägina (E)	0·062	0·117
16	Durchschnitt v. Basalt, Bramburg b. Göttingen (G)	0·080	0·684
17	Basalt, Hoher Hagen bei Göttingen	0·027	0·36*
18	Melilithbasalt, Westberg bei Hofgeismar	0·110	1·02†
19	Diabastuff, Langelsheim, Harz	0·027	0·075
20	Durchschnitt v. 10 böhmischen Phonolithen (E)	0·086	0·150

Die Einzelgesteine, aus denen die Durchschnittsmischungen zusammengestellt wurden, sind bei V. Engelhardt [14], (E) und Noll [29], (N) aufgeführt. (G) Mischungen von V. M. Goldschmidt, die nicht in der Literatur angeführt sind.
* Nach Wedepohl [51]. † Nach Th. Ernst [15]. Genauigkeit der F-Werte etwa ± 1 Einheit der 3. Dezimale.

Ein fraktioniertes Lösen des Gesteins, auch von Karbonaten, so dass der Flussspat ungelöst bleibt, oder nur dieser herausgelöst wird, ist kaum möglich. Versuche, feinst gemahlenes Gesteinspulver mit der stark schwefelsauren Titanlösung (pH = 2), mit der dann sofort kolorimetriert werden kann, zu digerieren, in der Hoffnung, eine leichter lösliche Fluorkomponente zu bestimmen, brachten keine deutbaren Ergebnisse.

2. Das Fluor in den magmatischen Gesteinen

In Tabelle 1 findet sich eine Zusammenstellung der in 20 magmatischen Gesteinen Einzelproben wie Durchschnittsmischungen, gefundenen Fluor- und P_2O_5–Werte.

I. Tiefengesteine

Die Analysen Nr. 1 und 2 geben uns Fluorwerte von Gesteinen, die schon lange als stark fluorführend bekannt sind. Es sind beachtliche Fluormengen, die hier bei der Pneumatolyse gebunden wurden. Man kann sich von der gelieferten Menge eine Vorstellung machen, wenn man bedenkt, dass im Durchschnitt der 24 Greisen etwa 56 kg Fluor in 1 m³ Gestein enthalten sind. In einem Greisen von Zinnwald mit 4·45% F nach Tröger [46] steigt dieser Wert sogar bis auf über das Doppelte, 125 kg F pro m³. Der Eibenstockgranit mit 48·6 kg pro m³ kommt nahe an den Durchschnitt heran.

Die Unterbringung dieser grossen Fluormengen bereitet aber keine Schwierigkeiten. Als Beispiel möge der Greisen von Zinnwald und der autometamorphe Granit von Eibenstock (An. Nr. 2) dienen.

Greisen von Zinnwald.—Analyse und Mineralbestand nach Tröger [46]. Bei einem Fluorgehalt von 4·45% teilt sich derselbe auf die einzelnen Mineralkomponenten wie folgt auf:

32·6 Gew.% *Zinnwaldit* mit einem Gehalt von etwa 5·5% F ergibt im Gestein	1·79% F
11·2 Gew.% *Topas* mit einem Gehalt von etwa 18% F ergibt im Gestein	2·02
1·35 Gew.% *Flussspat* ergibt im Gestein	0·64
0·07 Gew.% *Apatit* ergibt im Gestein	0·003
zusammen also	4·453% F

An. Nr. 2 Lithionitgranit, Eibenstock.—Das Gestein hat einen Fluorgehalt von 1·70%. Seine Verrechnung auf Grund der durch Integration und Auszählung am Körnerpräparat gefundenen Fluorträger ergibt:

8·0 Gew.% *Lithionglimmer* mit einem Gehalt von etwa 5·5% F ergibt im Gestein	0·44% F
3·5 Gew.% *Topas* mit einem Gehalt von etwa 18% F ergibt im Gestein	0·63
0·15 Gew.% *Apatit* ergibt im Gestein	0·005
1·29 Gew.% *Fluorit* aus der Differenz bestimmt	0·625
zusammen also	1·70% F

Gemessen wurde 1% Fluorit.

An. Nr. 5 Brockengranit, Schierke im Harz.—Das Gestein hat einen Fluorgehalt von 0·086%. Der Biotit, der in einer Menge von 7·0 Gew.% gemessen wurde, hat einen Fluorgehalt von 0·415%. Die Verrechnung ergibt:

7·0 Gew.% *Biotit* mit einem Gehalt von 0·415% ergibt im Gestein	0·029% F
0·11 Gew.% *Fluorit* aus der Differenz bestimmt	0·053
Apatit (1/12 P_2O_5)	0·004
zusammen die gefundene Fluormenge	0·086% F

Der errechnete Fluoritgehalt stimmt mit der Auszählung im Körnerpräparat der Schwermineralfraktion gut überein (knapp 0·1%).

An. Nr. 6 Opdalit von Ulsberg, Norwegen.—Von granodioritischen Gesteinen möge als Beispiel der Opdalit dienen. Hier ist neben dem Apatit nur der Biotit als wesentlicher Fluorträger vorhanden. Fluorit konnte in der Schwermineralfraktion nicht beobachtet werden.

Das Gestein besitzt einen Fluorgehalt von 0·066%. Nach der Auszählung im Körnerpräparat und Messung in der Schwermineralfraktion enthält es 12 Gew.% Biotit. Die Verrechnung ergibt:

1/12 P_2O_5 (entspr. 0·6 Gew.% Apatit) gibt	0·021% F
12 Gew.% *Biotit* mit einem aus der Differenz bestimmten Fluorgehalt von 0·38% gibt	0·045
ergibt zusammen die gefundene Summe von	0·066% F

An. Nr. 11 Gabbro (*Durchschnittsmischung*), *Harzburg.*—Auch im Gabbro von Harzburg ist nicht allein der Apatit der Fluorträger. Wie im Pulverpräparat ausgemessen, sind noch 8 Gew.% brauner Biotit dafür verantwortlich zu machen. Andere Fluorminerale, vor allem Fluorit, wurden nicht beobachtet. Er wurde bisher auch nie in den gut bekannten Gabbrobrüchen des Radautales gefunden. Die Verrechnung ergibt:

1/12 P_2O_5 (entspr. 0·13 Gew.% Apatit) ergibt	0·005% F
8 Gew.% brauner *Biotit* mit einem aus der Differenz bestimmten Fluorgehalt von 0·44% ergibt	0·035
zusammen die gefundene Fluormenge von	0·040% F

Der aus der Differenz errechnete Fluorgehalt des Biotit stimmt in der Grössenordnung mit der von Streng [42] an einem Biotit vom Radautal, Harz, mit 0·36% F festgestellten Menge gut überein.

An. Nr. 8 Syenit, von Zischewitz bei Dresden.—Im Syenit von Zischewitz sind neben dem Apatit 21 Gew.% Hornblende als Hauptfluorträger vorhanden. In der Schwermineralfraktion konnte, obwohl in syenitischen Gesteinen Fluorit nicht unbekannt ist, keiner gefunden werden. Es wäre aber möglich, dass eine ganz geringe Menge der Beobachtung entgangen ist. Der aus der Differenz berechnete Fluorgehalt der Hornblende könnte daher etwas zu hoch sein. Die Verrechnung ergibt:

1/12 P_2O_5 (entspr. 0·5 Gew.% Apatit) gibt	0·018% F
21 Gew.% schwarzgrüne Hornblende mit einem aus der Differenz berechneten Fluorgehalt von 0·42% ergibt im Gestein	0·088
zusammen die gefundene Fluormenge von	0·106%

An. Nr. 7 Tonalit vom Adamello, Südtirol.—Im Tonalit vom Adamello sind zwei Komponenten—Biotit und Hornblende—neben dem Apatit die Hauptfluorträger.

Bei einem Fluorgehalt von 0·034% besteht das Gestein an Hauptfluorträgern nach der Vermessung im Dünnschliff und Auswägung wie Auszählung der Schwermineralfraktion aus 32 Gew.% dunkelgrüner Hornblende und 22 Gew.% braungrünem Biotit. Fluorit wurde keiner beobachtet. Die Verrechnung ergibt:

1/12 P_2O_5 (entspr. 0·19 Gew.% Apatit) gibt		0·006% F
32 Gew.% Hornblende 22 Gew.% Biotit	=54% mit einem aus der Differenz berechneten Durchschnittsgehalt von 0·05% F gibt	0·028
	zusammen die gefundene Menge von	0·034% F

II. Ergussgesteine

Von effusiven Gesteinen seien als Beispiele gebracht:

An. Nr. 13 Trachyt vom Drachenfels, Siebengebirge.—

1/12 P_2O_5 (entspr. 0·33 Gew.% Apatit) gibt	0·012% F
0·5 Gew.% Biotit mit einem geschätzten Fluorgehalt von 0·4% gibt	0·002
Rest gebunden an?	0·069
zusammen die gefundene Fluormenge von	0·083%

An. Nr. 12 Liparit von Eisenbach, Ungarn.—

1/12 P_2O_5 (entspr. 0·078 Gew.% Apatit) gibt	0·003% F
2 Gew.%Biotit mit einem angenommenen Fluorgehalt von 0·5% gibt	0·010
Rest gebunden an?	0·062
zusammen Summe des gefundenen Fluors	0·075%

An. Nr. 17 Basalt vom Hohen Hagen bei Göttingen.—

1/13·3 P_2O_5 (entspr. 0·85 Gew.% Apatit) ergibt	0·027% F
das ist gleich der Summe des gefundenen Fluors	0·027%

P_2O_5-Bestimmung und Mineralbestand des Basalts vergleiche man bei Wedepohl [51].

An. Nr. 16 Basalt von der Bramburg bei Göttingen.—

1/11·6 P_2O_5 (entspr. 1·62 Gew.% Apatit) gibt	0·059% F
Rest gebunden an?	0·021
zusammen Summe des gefundenen Fluors	0·080%

An. Nr. 18 Melilithbasalt, Westberg bei Hofgeismar.—

1/12 P_2O_5 (entspr. 2·41 Gew.% Apatit) gibt	0·088% F
Rest gebunden an?	0·022
zusammen Summe des gefundenen Fluors	0·110%

P_2O_5 nach Th. Ernst [15]. Das Fluor wurde im Ernstschen Originalanalysenpulver bestimmt. Nach Ernst enthält dieser Basalt ausser Feldspat, Olivin und Melilith noch 1% Hauyn.

Betrachten wir die in den 20 magmatischen Gesteinsproben bestimmten Fluor- und Phosphorsäurewerte, so sehen wir, dass nur in den allerwenigsten Gesteinen der Apatit als wesentlicher Fluorträger betrachtet werden kann. In Tabelle 2 ist dies anschaulicher zusammengestellt.

Tabelle 2—Anteil des durch Apatit gelieferten Fluors vom Gesamtfluor in verschiedenen magmatischen Gesteinen

Gestein	*Durch Apatit gelieferte Fluormenge*	*% vom Gesamtfluor*
Greisen (Analyse Nr. 1, 2)	0·018%	1
Granite (Analyse Nr. 4, 5)	0·009	8
Diorite (Analyse Nr. 6, 7)	0·014	29
Syenite (Analyse Nr. 8, 9)	0·021	20
Gabbros (Analyse Nr. 10, 11)	0·003	9
Liparit (Analyse Nr. 12)	0·003	4
Trachyt (Analyse Nr. 13)	0·012	15
Andesite (Analyse Nr. 14, 15)	0·011	21
Basalte (Analyse Nr. 16, 17, 18)	0·059	82
Phonolithe (Analyse Nr. 20)	0·013	15

Wir sehen aus dieser Zusammenstellung und den an einigen Gesteinen durchgeführten Einzelbilanzen, dass in den Tiefengesteinen die hydroxylhaltigen Minerale, vor allem Glimmer und Hornblenden, wesentlich für den Fluorgehalt verantwortlich sind. In granitischen Gesteinen tritt noch Fluorit dazu. Nach Rosenbusch [35] scheint dies z.T. auch in Syeniten der Fall zu sein. In Gabbros ist, entgegen der allgemeinen Meinung, nachdem hier nur der Apatit für das Fluor verantwortlich ist, dieser, wie die Bestimmungen zeigen, nur mit einem relativ geringen prozentualen Anteil am Gesamtfluor beteiligt. Auch hier sind es wieder Glimmer und Hornblenden, die den Hauptteil liefern. Nur bei den Basalten scheint es die Regel zu sein, dass der Apatit im wesentlichen das Fluor birgt. So hat es Barth [3] bei seinen Island-Basalten nachgewiesen, und auch in unseren Basalten konnte dies beobachtet werden. Aber selbst die Basalte zeigen bei genauerer Betrachtung einen mehr oder weniger grossen Fluoranteil, der nicht durch Apatit erklärt werden kann. So sind es beim Basalt der Bramburg (Anal. Nr. 16) mindestens 26% und beim Melilithbasalt vom Westberg (Anal. Nr. 18) mindestens 20% des Fluors. Auch in den von Barth [3] aufgeführten fünf isländischen Basalten sind vier mit 9% und einer mit 12% mehr Fluor vorhanden, als durch Apatit abgeleitet werden kann.

Bei den Ergussgesteinen zeigt sich ganz allgemein, dass für wesentliche Mengen des Fluors keine Mineralkomponenten, die im landläufigen Sinne als wesentliche Fluorträger in Betracht kommen könnten (OH-Minerale neben direkten Fluormineralen), gefunden werden konnten. So bleibt bei der Bilanz des Trachyts vom Drachenfels und des Liparits von Eisenbach ein Fluorrest von über 80% des Gesamtfluors übrig, für den keine bestimmten Fluorträger beobachtbar sind. Auch bei den Basalten gilt das gleiche für die Fluormenge, die über die vom Apatit ableitbare hinausgeht. Wir können uns das vielleicht durch die Annahme erklären,

dass bei der relativ raschen Erstarrung der Ergussgesteine diese nicht vollkommen entgasen konnten und einen Teil des Fluors daher eingeschlossen haben. Dass tatsächlich Laven recht beträchtliche Fluormengen enthalten können, zeigt das bekannte Beispiel aus dem Vulkangebiet von Katmai in Alaska, wo nach Zies [53] sieben Jahre nach der Eruption noch jährlich auf einem Gebiet von 77 km² neben anderem 200 000 Tonnen HF = 190 000 Tonnen Fluor durch Entgasung geliefert wurden. Das sind 2·5 kg F auf den m². In welcher Form dieses sonst nicht unterzubringende Fluor tatsächlich in den Gesteinen enthalten ist, konnte leider nicht festgestellt werden. Da in beiden obigen Gesteinen kein Glas vorhanden ist, muss man annehmen, dass es in Einschlüssen in den Kristallen der Grundmasse enthalten ist. Es könnte in diesen als Gas, Lösung oder auch CaF_2 vorliegen. Leider gibt es keine quantitativen Angaben über Einschlüsse in Kristallen von Ergussgesteinen, die hier zum Vergleich herangezogen werden könnten. H. Faber [16] hat einen Basalt von den Fär Öer Inseln auf seine Flüssigkeitseinschlüsse untersucht und dabei 0·0245% Salze in 0·23% Lösung gefunden. Man kann dieses Beispiel vielleicht für die "Fluor-Reste" (0·0003–5%) der Barthschen [3] isländischen Basalte heranziehen und sieht dann, dass diese F-Mengen ohne weiteres untergebracht werden könnten. Die mikroskopische Untersuchung der Grundmasse des Liparit von Eisenbach (An. Nr. 12) zeigt das Bild einer sphärulithischen Textur mit vielen Trichiten und kleinsten, nicht genauer bestimmbaren Einschlüssen. Auch im Trachyt vom Drachenfels (An. Nr. 13) zeigt die Grundmasse eine Reihe von kleinsten, kaum bestimmbaren Einschlüssen, sie sind hier aber weniger deutlich und geringer an Zahl. Es wäre gut denkbar, dass ein Teil von ihnen auch Fluorminerale enthält.

Der Tonalit von Adamello weist mit 54 Gew.% Hydroxylmineralen (Hornblende +Glimmer) einen besonders hohen Gehalt an diesen auf. Dagegen ist der Fluorgehalt mit 0·034% relativ gering. Dies ist ein Hinweis dafür, dass die Menge der OH-Minerale, trotz ihrer sonstigen Wichtigkeit als Fluorquelle in den Gesteinen, natürlich kein Mass für den Fluorgehalt abgibt.

3. Das Fluor in den Sedimenten

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, mit welchen Fluorgehalten man in den verschiedenen Eruptivgesteinen zu rechnen hat, und in welchen Mengen und an welche Minerale es hauptsächlich gebunden ist. Es soll nun auf ähnliche Weise auch die Verteilung in den Sedimenten untersucht werden. Da das Meerwasser verhältnismässig nur sehr wenig Fluor enthält, war zu erwarten, dass auch in den Sedimenten sehr merkliche Fluormengen enthalten sind, was auch Correns [10] in seiner geochemischen Bilanz schon berücksichtigt hat.

Wir haben bei den Eruptivgesteinen gesehen, dass der Apatit nur in den wenigsten Fällen als Hauptfluorträger auftritt. Meist sind es Glimmer und Hornblenden, manchesmal auch Fluorit, die diese Rolle einnehmen. Es ist nun verständlich, dass in den Sedimenten, in denen diese Minerale als klastische Bestandteile wesentlich beteiligt sind, auch der Fluorgehalt von ihnen entsprechend beeinflusst wird.

In Tabelle 3 findet sich eine Zusammenstellung der in verschiedenen Sedimenten gefundenen Fluor– und P_2O_5–Werte.

An Hand einer Reihe ausgewählter Beispiele soll auch hier, wie bei den Eruptivgesteinen, vorerst einmal gezeigt werden, wie das Fluor im Einzelnen in einigen dieser Gesteine untergebracht werden kann.

Tabelle 3—Fluor- und P_2O_5- Werte der Sedimente

I. Vorwiegend klastische Sedimente

(*a*) *Psammite*

An. Nr.		% F	% P_2O_5
21.	Durchschnitt von 11 deutschen Karbonsandsteinen (E)	0·045	0·045
22.	Durchschnitt von 23 deutschen Buntsandsteinen (E)	0·032	0·076
23.	Durchschnitt von 11 deutschen Kreidesandsteinen (E)	0·028	0·020
24.	Durchschnitt von 10 deutschen Quarziten (E)	0·020	0·032
25.	Bausandstein (sm), Reinhausen	0·008	0·022
26.	Glaukonitsandstein, Ehra (Bohrkern 800 m Teufe)	0·012	0·024
27.	Kalkiger Sand, Meteorstation 219, 220 m Tiefe	0·019	0·040
28.	Durchschnitt von 17 deutschen Grauwacken (E)	0·004	0·094
29.	Grauwacke (Tanner-) Lauterberg Harz	0·008	0·030[1]
30.	Zechsteinkonglomerat (sandige Fazies), Albungen	0·018	0·090
31.	Löss, Hedemünden, Werratal	0·036	0·136

(*b*) *Pelite*

32.	Durchschnitt von 36 deutschen palaeozoischen Tonschiefern (N)	0·076	0·117
33.	Durchschn. v. 14 japan. palaeoz. Tonschiefern (N)	0·050	0·042
34.	Durchschn. v. 10 japan. mesozoischen Tonschiefern (N)	0·057	0·105
35.	Kulmtonschiefer, Waldenburg Schlesien	0·050	0·140
36.	Wissenbacher Schiefer, Rammelsberg Harz	0·096	0·123
37.	Dachschiefer, Raumland Rothaargebirge	0·031	0·038
38.	Kupferschiefer (stark bituminös), Albungen	0·065	0·145
39.	Röttonschiefer (Gips-führend), Eddigehausen	0·005	0·025
40.	Tonschieferlage im Buntsandstein (sm), Fredelsloh	0·118	0·082
41.	Tonschieferlage im Ceratitenkalk (mu_1), Diemarden	0·178	0·137
42.	Roter Keuperton, Friedland a.d. Leine	0·105	0·019
43.	Grüner Keuperton, Friedland a.d. Leine	0·069	0·078
44.	Glaukonitton, Ülsen	0·055	0·047
45.	Blauer Ton, Estland (Probe X v. Pralow (27))	0·108	0·039
46.	Sarmatton, Zistersdorf	0·041	0·059
47.	Liaston (Lias ε), Dobbertin Mecklenburg	0·076	0·127
48.	Septarienton (Mitteloligozän), Mallis Mecklenburg	0·099	0·087
49.	Diluvialton, Papendorf Mecklenburg	0·063	0·097
50.	Interglazialton (Vivianit-führend) Northeim a.d. Leine	0·030	0·236
51.	Älterer grauer Salzton, Volkenroda Thüringen	0·275	0·092
52.	Hauptlöser, älteres Kalilager, Volkenroda Thür.	0·137	0·036
53.	Bunte Zechsteinletten, Büdingen Wetterau	0·144	0·256
54.	Posidonienschiefer, Reutlingen	0·021	0·037
55.	Roter Tiefseeton, Meteorstation 283, 5729 m Tiefe	0·067	0·104
56.	Blauschlick, Meteorstation 229, 4668 m Tiefe	0·073	0·180

II. Vorwiegend biogene und chemische Sedimente

(*a*) *Karbonate*

An. Nr.		% F	% P_2O_5
57.	Durchschnitt v. 32 deutschen Devonkalken (E)	0·021	0·045
58.	Durchschnitt v. 45 deutschen Jurakalken (E)	0·055	0·197
59.	Durchschnitt v. 16 deutschen Kreidekalken (E)	0·027	0·236
60.	Ceratitenkalk (harte Kalkbank) mo_2, Diemarden	0·051	0·126
61.	Trochitenkalk, Reckershausen	0·002	0·038
62.	Oolithzone aus mu (Durchschnitt), Auschnippetal	0·019	0·035
63.	Wellenkalk (Durchschnitt), Dransfeld	0·022	0·036
64.	Kalkoolith (Jw_2), Freden a.d. Leine	0·006	0·076

[1] P_2O_5 nach LOCHER [28]. Genauigkeit der F-Werte etwa ±1 Einheit der 3. Dezimale.

Tabelle 3—(Fortsetzung)

An. Nr.		% F	% P_2O_5
65.	Eisenoolith grüner (Lias γ), Echte	0·016	0·201
66.	Solnhofener Plattenkalk, Solnhofen	0·012	0·020
67.	Radiolarienschichten, Pfronten	0·001	0·122
68.	Cenomanpläner, Kaierde Hils	0·002	0·114
69.	Kreide, Rügen	0·028	0·088
70.	Flammenmergel Hils	0·026	0·034
71.	Kalktuff, Lenglern	0·010	0·015
72.	Globigerinenschlamm, Meteorstation 240, 2271 m Tiefe	0·055	0·078
73.	Zechsteindolomit, Scharzfeld Harz	0·011	0·007
74.	Zechsteindolomit (Fluorit-führend, Durchschn.) Römerstein	0·025	0·030
	(*b*) *Kieselgesteine*		
75.	Kulmkieselschiefer (grauschwarz) Wallau	0·050	0·050
76.	Kulmkieselschiefer (gelblich) Wallau	0·021	0·092
77.	Kieselschiefer, Gelstertal	0·083	0·685
78.	Kieselgur, Beuren Vogelsberg	0·000	0·100
79.	Feuerstein aus der Kreide, Rügen	0·004	0·052
80.	Kieselsinter, Yellowstonepark	0·043	0·009
	(*c*) *Salzgesteine*		
81.	Hauptanhydrit (Bohrkern), Stassfurt	0·080	0·001
82.	Oberer Anhydrit (zm), Reyershausen	0·081	0·005
83.	Basalanhydrit (zo), Reyershausen	0·013	0·000
84.	Anhydrit, Rückstand aus dem ält. Steinsalz, Reyershausen	0·089	0·005
85.	Gips, Niedersachswerfen	0·087	0·000
86.	Gipsbrekzie, Hundelshausen	0·013	0·006
87.	Steinsalz, Stassfurt	0·0002	0·0000
88.	Steinsalz (zo) einschl. Rückstand, Reyershausen	0·0057	0·0004
89.	Steinsalz (zo) ohne Rückstand, Reyershausen	0·0007	n.b.
90.	Steinsalz (zm), Reyershausen	0·0005	0·0001
91.	Steinsalz (zo j), Reyershausen	0·0006	0·000
92.	Polyhalit, Stassfurt	0·002	n.b.
93.	Älteres Kalilager, Reyershausen	0·030	n.b.
	(*d*) *Bodenprofil über Granit*		
94.	Brockengranit, St. Andreasberg, beginnende Verwitterung 5 m tief	0·004	0·039
95.	Brockengranit, St. Andreasberg, 2 m tief	0·003	0·027
96.	Brockengranit, St. Andreasberg, 1 m tief	0·002	0.028
97.	Brockengranit-Waldboden, St. Andreasberg, 0·3 m tief	0·005	0·031
	(*e*) *Verschiedenes*		
98.	Bauxit, weiss Epleny Ungarn	0·009	0·049
99.	Gelber Rückstand in kleinen Höhlungen des Wellenkalk (mu)	0·080	0·086
100.	Muskowit, isoliert aus Buntsandstein der Anal. Nr. 25	0·454	n.b.
101.	Biotit, isoliert aus Brockengranit der Anal. Nr. 5	0·415	n.b.
102.	Kaolinit, abgetrennt aus Kaolin von Dobritz	0·026	n.b.
103.	Halloysit, besonders rein, Lawrence County, Missouri	0·018	n.b.

I. Vorwiegend klastische Sedimente

(*a*) *Psammite*

An. Nr. 25 Bausandstein (mittl. Buntsandstein), Reinhausen bei Göttingen.—Fluorträger:

1·0 Gew.% Muskowit mit einem analyt. bestimmten Fluorgehalt von 0·454% ergibt im Gestein	0·0045% F
Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·002
0·003 Gew.% Fluorit aus der Differenz berechnet	0·0015
ergibt zusammen Summe des gefundenen Fluor	0·008%

Es handelt sich hier um eine glimmerarme Schicht aus der Bausandsteinzone des Buntsandstein mit einem Glimmergehalt von 1·0%, gemessen am Körnerpräparat. Der geringe Fluorrest wurde als Fluorit verrechnet, da dieser als Kitt triadischen Sandsteins, vgl. W. Mackie, zitiert nach Andree [2], und auch sonst in Sanden nicht unbekannt ist. Auch Topas, der zuweilen beobachtet wurde, kann beteiligt sein. Es muss dazu aber bemerkt werden, dass die verrechnete Menge bereits an die Fehlergrenze der Bestimmung des Glimmergehaltes wie der Fluorbestimmung heranreicht.

An. Nr. 29 Tanner Grauwacke, Lauterberg am Harz.—Fluorträger:

etwa 2·5% Glimmer mit einem aus der Differenz berechneten Fluorgehalt von 0·22% gibt	0·0055% F
Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·0025
zusammen Summe des gefundenen Fluors	0·008%

Mineralbestand und P_2O_5–Wert nach Locher [28]. Die Fluorbestimmung wurde am Originalanalysenpulver von Locher ausgeführt.

An. Nr. 27 Kalkiger Sand, Meteorstation 219 (9° 38·8′ N 16° 24·1′ W aus 220 m Tiefe).—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·003% F
31 Gew.% Karbonat mit einem aus der Differenz berechneten Gehalt von 0·052% F (entspr. 0·11% CaF_2)	0·016
zusammen Summe des gefundenen Fluors	0·019%

Mineralbestand nach Leinz aus Correns [9] S. 142.

(*b*) *Pelite*

An. Nr. 36 Wissenbacher Schiefer (Mitteldevon), Halde des Rammelsberger Bergbau, Harz.—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·010% F
etwa 35% Glimmer, 10% Kaolinit und etwa 10% Chlorit ergeben im Gestein	0·086
zusammen Summe des gefundenen Fluors	0·096%

Mineralbestand nach E. Kraume und K. Jasmund [26] und mündlicher Mitteilung von K. Jasmund. Nimmt man an, dass nur die Glimmer Fluor enthalten, so errechnet sich für diese ein Durchschnittsfluorgehalt von 0·25%, für Glimmer+

Kaolinit 0·19% und bei Hinzurechnung auch noch des Chlorits ein Durchschnittsgehalt von 0·16% Fluor. Wieweit es gerechtfertigt ist auch Tonminerale mit zu berücksichtigen, soll weiter unten besprochen werden.

An. Nr. 40 Glimmerreiche Tonschieferlage im Bausandstein (sm) Fredelsloh Han.—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·007% F
etwa 55 Gew.% Glimmer mit einem aus der Differenz berechneten Durchschnittsgehalt von 0·20% F geben	0·111
zusammen Summe des gefundenen Fluors	0·118%

An. Nr. 41 Dünnblättriger Tonmergel aus dem Ceratitenkalk Oberer Muschelkalk Diemarden b. Göttingen.—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·011% F
28% Karbonat mit einem Durchschnittsgehalt von 0·04% F (vgl. An. Nr. 60 S. 15) geben	0·011
60 Gew.% Illit mit einem aus der Differenz berechneten Gehalt von 0·26% F ergibt	0·156
zusammen Summe des gefundenen Fluors	0·178%

Illit-Gehalt nach Füchtbauer [15], der in 71·8% unlösl. Rückstand 85·4% Illit fand, also 61% im Gesamtgestein.

An. Nr. 45 Blauer Ton von Port Kunda, Estland (kambrisch).—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·003% F
2·8% Biotit	
37·7% Glimmer (einschliessl. brauner Aggregate)	
18·5% Montmorillonit	
59·0% davon ab rund 8% für die br. Aggr. = 51% ergeben einen aus der Diff. berechnet. Durchschnittsgehalt von 0·21% F. Ohne Montmorillonit errechnet sich ein Durchschnittsgehalt von 0·32% F	0·105
zusammen Summe des gefundenen Fluors	0·108%

Die F– und P_2O_5–Bestimmungen wurden am Originalanalysenpulver von Pralow [31], der Probe X (aus 13·5 m Tiefe), ausgeführt. Mineralbestand nach Pralow [31] bzw. Correns [11] S. 380.

An. Nr. 47 Liuston, Dobbertin Mecklenburg.—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·016% F
52·8 Gew.% Muskowit	
0·8 Gew.% Biotit	
53·6 Gew.% Glimmer ergeben mit einem aus der Differenz berechneten Fluorgehalt von 0·11%	0·060
zusammen Summe des gefundenen Fluors	0·076%

Rechnet man noch 17% vorhandenen Kaolinit ebenfalls als fluorhältig hinzu, so ergibt sich ein Durchschnittsgehalt von 0·086% F. Mineralbestand nach Schlünz [40] in Correns [11] S. 379. Die Fluorbestimmung wurde am Originalmaterial ausgeführt.

An. Nr. 48 Septarienton, Mallis Mecklenburg.—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·007% F
25·4 Gew.% Muskowit mit einem aus der Differenz berechneten Fluorgehalt von 0·37%, oder bei Mitrechnung von	
30·0 Gew.% Halloysit, zusammen mit einem Durchschnittsgehalt von 0·17% F geben	0·092
zusammen Summe des gefundenen Fluors	0·099%

Mineralbestand nach Schlünz [39] in Correns [11] S. 379. Bestimmungen am Originalmaterial von Schlünz ausgeführt.

An. Nr. 49 Diluvialton, Papendorf Mecklenburg.—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·008% F
4·4 Gew.% Hornblende	
2·0 Gew.% Biotit	
30·5 Gew.% Muskowit	
36·9 Gew.% mit einem aus der Differenz bestimmten Durchschnittsgehalt von 0·15% F geben	0·055
Bei Mitrechnung von noch vorhandenen	
7·0 Gew.% Montmorillonit, errechnet sich ein Durchschnittsgehalt von 0·125% F	
zusammen Summe des gefundenen Fluors	0·063%

Mineralbestand nach Schlünz [39] in Correns [11] S. 379. Bestimmungen am Originalmaterial von Schlünz ausgeführt.

An. Nr. 50 Interglazialton (Vivianit-führend), Northeim a.d. Leine.—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5–Apatitanteil 0·070%) gibt	0·006% F
Rest, wohl im wesentlichen von Glimmern kommend	0·024
zusammen Summe des gefundenen Fluors	0·030%

Vivianit wurde im Pulverpräparat mit 0·6% ausgezählt, entsprechend 0·162% P_2O_5, diese von der Gesamtphosphorsäure abgezogen, ergab P_2O_5–Anteil des Apatit. Glimmer qualitativ festgestellt.

An. Nr. 56 Ton (Blauschlick), Meteorstation 229 oben, 3° 57·8′N 0° 57·8′W aus 4668 m Tiefe.—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·015% F
etwa 40% Glimmer mit einem aus der Differenz berechneten Durchschnittsgehalt von 0·145% F	0·058
zusammen Summe des gefundenen Fluors	0·073%

Bei Mitrechnung von noch etwa 15% vorhandenem Halloysit ergäbe sich ein Durchschnittsgehalt für Glimmer+Halloysit von 0·105% F. Als Glimmergehalt wurde das Mittel vom Blauschlick der Station 222 (50%) und der Station 232 (31%) nach V. Leinz in Correns [9] S. 144, 149 und 258 genommen.

An. Nr. 55 Roter Ton, Meteorstation 283 oben Klappe, 17° 52·7′ N 39° 19′ W aus 5729 m Tiefe.—Fluorträger:

Apatit (1/20 P_2O_5) gibt	0·052% F
etwa 15 Gew.% Glimmer mit einem aus der Differenz berechneten Gehalt von 0·1% F geben	0·015
zusammen Summe des gefundenen Fluors	0·067%

Nach O. E. Radczewski in Correns [9] S. 274, haben diese roten Tiefseetone Glimmergehalte von 10–30%. In die Rechnung wurde hier 15% eingesetzt, da genaue Angaben für diese Probe fehlen.

Vergleicht man die hier aufgeführten Bilanzen, so sieht man, dass in den psammitischen Sedimenten die wenigen Prozente Glimmer und der Apatit im wesentlichen die Fluorführung verursachen. Wie im Beispiel des Buntsandsteins angedeutet, kann wohl auch eine geringe Menge Fluorit, bisweilen auch noch Topas u.a., hinzutreten. Im kalkigen Sand der Meteorstation 219, in dem Glimmer ganz fehlen, und der praktisch nur aus Quarz und Kalkschalenresten besteht, müssen 75% des ganzen Fluors im Karbonat dieser mitabgelagerten Schalen stecken.

In den berechneten Beispielen der pelitischen Sedimente, in denen gegenüber den Psammiten nun die Glimmer sehr zugenommen haben, und auch Tonminerale z.T. hinzutreten, sind die Fluorgehalte wesentlich höher. Der Apatit liefert hier oft nur 10% und weniger der gesamten Fluormenge. Wie weit neben den Glimmern auch der Gehalt an Tonmineralen dabei für das Fluor mitverantwortlich gemacht werden kann und muss, konnte nicht sicher festgestellt werden. Es ist aber wohl ziemlich sicher, dass auch diese z.T. merklich daran beteiligt sind. Dass Tonminerale Fluor enthalten können, zeigen verschiedene Analysen. So enthält der Hectorit (Mg-Montmorillonit) von Hector, Calif. nach C. S. Ross und St. B. Hendricks [36] 5·96% F. In ordovicischen Bentoniten von Chatoga Co., Ga. und Sevier Dam, Tenn. wurden 0·45 bzw. 0·74% F (vgl. W. O. Robinson und Glen Edgington [34]) gefunden. Allerdings wird man diese Vorkommen nicht ohne weiteres mit den in gewöhnlichen Sedimenten vorkommenden Tonmineralen vergleichen können. Erstens handelt es sich um Gesteine vulkanischer Abkunft und zweitens beziehen sich die Fluorgehalte auf das Gesamtgestein, so dass man keinen Anhalt dafür hat, wieviel davon im Gitter der Tonminerale sitzt und wieviel durch andere Komponenten—Apatit, feinverteiltem CaF_2 u.a. verursacht ist. In reinem Nacrit von St. Peters Dome, Pikes Peak, fand F. W. Hillebrand, zitiert nach C. S. Ross und P. F. Kerr [54] 0·33% F und in einem Dickit von der National Belle Mine, Red Mountain, 0·15% F. Eigene Bestimmung an einem Kaolinit aus Kaolin von Dobritz ergab einen F-Gehalt von 0·026%. Zur Bestimmung wurde die Fraktion $< 3{\cdot}16\mu$ benutzt, die nach K. Jasmund [23] zu 97 % aus Kaolinit und 3% Quarz besteht. Ein besonders reiner Halloysit von Lawrence County, der nur wenig Quarz daneben enthält, ergab 0·018% F.

Rechnet man im Blauen Ton von Estland und im Septarienton von Mallis, die neben Glimmer auch noch Tonminerale enthalten, diese nicht mit, so erhält man Durchschnittsfluorgehalte für den Glimmeranteil von 0·35 und 0·37%, wogegen in anderen Tonen, in denen keine Tonminerale enthalten sind, die Fluorgehalte der Glimmer zwischen 0·15 bis 0·25% und weniger liegen. Rechnet man aber in den beiden obigen Beispielen die Tonmineralkomponente hinzu, so gehen auch hier die Werte auf 0·22 bzw. 0·17% F herunter. Dies spricht vielleicht auch für eine Mitbeteiligung der Tonminerale am Fluorgehalt. Eine ähnliche Tendenz konnte auch bei den Tiefseesedimenten beobachtet werden.

Beim Ton (Blauschlick) der Meteorstation 229 (An. Nr. 56), in dem Glimmer und Halloysit im Verhältnis 4:1·5 enthalten sind, errechnet sich ohne Berücksichtigung des Halloysits für den Glimmer ein Durchschnittsgehalt von 0·145%, mit ihm jedoch einer von 0·105%. Im Roten Ton der Meteorstation 283 (An. Nr. 55), bei dem neben 15% Glimmer, 3% mitvorkommender Kaolinit praktisch kaum eine Rolle spielt, zeigt es sich, dass man, um für die Glimmer dieses Sediments noch Fluor übrig zu haben, den Fluorgehalt des Apatits von 1/12 auf rund 1/20 P_2O_5 herabsetzen muss. Selbst wenn man den Glimmern gar kein Fluor zubilligen würde, reichte das Fluor nur für 1/15 P_2O_5. Andererseits ergäbe die Annahme, dass es sich um reinen Hydroxylapatit handeln würde, für die Glimmer den unwahrscheinlicheren Durchschnittsgehalt von etwa 0·4% F. Dieses Beispiel zeigt, dass man es tatsächlich auch zuweilen mit fluorärmeren Apatiten zu tun hat. Der sehr wahrscheinliche relativ niedere Fluorgehalt der Glimmer in diesem Sediment kann vielleicht auch noch als Hinweis genommen werden, im Blauschlick (An. Nr. 56) den Halloysit für den Fluorgehalt mitzurechnen.

Betrachtet man die Durchschnittsfluorgehalte der Glimmer in den Tonen, in denen sie zum grossen Teil den feineren Fraktionen angehören, mit denen in den Psammiten, so haben die feinkörnigeren Glimmer in den Tonen im Durchschnitt einen etwas geringeren Fluorgehalt, als die grösseren in den grobkörnigeren Sedimenten. Wir können dies vielleicht damit erklären, dass die bei der Verwitterung durch Auflösung des Minerals sich an denselben bildenden Restschichten, wie sie Böhmeke [4] bei der Glimmerverwitterung nachgewiesen hat, mit Abnahme der Korngrössen im Verhältnis zum Gesamtvolumen des frischen Mineralkerns relativ stark zunehmen. Da anzunehmen ist, dass das Fluor aus den Restschichten herausgewandert ist, man vergl. auch die Bestimmungen am Bodenprofil S. 20, muss der Durchschnittsfluorgehalt fallen.

II. Vorwiegend biogene und chemische Sedimente

In den chemischen und biogenen Sedimenten haben wir das Fluor in anderer Form gebunden. Eine Reihe von Beispielen mag das näher erläutern.

(*a*). *Karbonate*

An. Nr. 60 Ceratitenkalk (*Oberer Muschelkalk*), *harte Kalkbank, Diemarden bei Göttingen.*—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·010% F
1·5% Illit mit einem Gehalt von 0·26% F gibt	0·004
0·076% Fluorit aus der Differenz berechnet	0·037
ergibt Summe des gefundenen Fluors	0·051%

Illit-Gehalt nach Füchtbauer [18] im Fossilkalk des Oberen Muschelkalk in 2·3% Rückstand 66%, das sind 1·5% im Gesamtgestein. Fluorgehalt desselben nach An. Nr. 41, S. 12.

An. Nr. 69 Kreide, rein weiss von Rügen.—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·007% F
0·043% Fluorit im Karbonat aus der Differenz	0·021
ergibt Summe des gefundenen Fluors	0·028%

An. Nr. 72 Globigerinenschlamm, Meteorstation 240 b, 2° 4·6′S 1° 17·8′ O aus 2271 m Tiefe.—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·007% F
etwa 5% Glimmer mit einem Gehalt von 0·2% F gibt	0·010
77% Karbonat mit einem aus der Diff. bestimmten Fluorgehalt von 0·049% (entspr. 0·1% CaF_2)	0·038
ergibt Summe des gefundenen Fluors	0·055%

Als Glimmergehalt wurde der Anteil des Globigerinenschlammes der Nachbarstation 239 oben nach Leinz in Correns [9] S. 259 angenommen.

An. Nr. 64 Kalkoolith, Freden a.d. Leine.—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·006% F
ergibt Summe des gefundenen Fluors	0·006%

An. Nr. 65 Eisenoolith grün (Lias γ), aus der Eisenerzlagerstätte Echte bei Northeim Han.—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·016% F
ergibt Summe des gefundenen Fluors	0·016%

An. Nr. 73 Zechsteindolomit (zm), Scharzfeld, Harz.—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·0006% F
0·023% Fluorit aus der Differenz bestimmt	0·011
ergibt Summe des gefundenen Fluors	0·011%

An. Nr. 74 Zechsteindolomit (zm), Römerstein bei Bad Sachsa Harz, makroskopisch Fluorit-führend.—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·0025% F
0·046% Fluorit aus der Differenz bestimmt	0·0225
ergibt Summe des gefundenen Fluors	0·025%

Für die Bestimmung wurden Stücke verwendet, die makroskopisch keinen Fluorit führten.

(*b*) *Kieselgesteine*

An. Nr. 79 Feuerstein aus der Kreide von Rügen.—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·004% F
ergibt Summe des gefundenen Fluors	0·004%

An. Nr. 76 Kulmkieselschiefer, Wallau a.d. Lahn.—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·008% F
etwa 6% Glimmer mit einem aus der Differenz berechneten Fluorgehalt von 0·22%	0·013
ergibt Summe des gefundenen Fluors	0·021%

In den Karbonatgesteinen ist der grösste Teil des Fluor feindispers im Karbonatanteil verteilt, und es ist anzunehmen, dass es als CaF_2 vorliegt. Es ist in den Schalen vieler Meerestiere enthalten. Chatin und A. Muntz [6] haben in 12 verschiedenen Sorten von Schalen der Ostrea edulis 0·015–0·020% F gefunden. Desgleichen P. Carles [5] in Ostrea und Mytilus. In einer rezenten Schale der lingula anatina fanden I. G. Andersson und N. Sahlbom [1] sogar 1·52% F. Hierbei ist zu bedenken, dass diese Werte sehr wahrscheinlich zu gering sind, da die damaligen F–Bestimmungsmethoden für solche geringe Gehalte sehr unzuverlässig waren. Leider haben F. W. Clarke und W. C. Wheeler [8] in ihrer ausführlichen Arbeit über die anorganischen Bestandteile der marinen Invertebraten das Fluor nicht berücksichtigt. Auch aus neuerer Zeit sind keine Bestimmungen bekannt geworden. Durch die Kalkschalen verschiedener Tiere kommt das Fluor wohl im wesentlichen in die kalkigen Ablagerungen. So sehen wir in der Kreide von Rügen, einem Foraminiferenkalk, 75%, im Ceratitenkalk 72% und in einem Globigerinenschlamm 66% des enthaltenen Fluors an CaF_2 gebunden. Der Fluorgehalt des Karbonatanteils des Globigerinenschlamms der Station 240 b und des kalkigen Sandes der Station 219, die beide am Rande des Guineabeckens liegen, sind fast gleich gross, nämlich 0·049 und 0·052%. Der durch Apatit hervorgerufene Fluoranteil ist in diesen aus Schalenresten aufgebauten Karbonatgesteinen gering. Anders in zwei Oolithen. In einem Kalkoolith des Hils und in einem Eisenoolith von Echte, die beide jurassische Flachwasserbildungen sind, ist die Hauptmenge des Gesteins nicht durch Schalenreste, sondern wie die Oolithe zeigen, chemisch aus dem Meerwasser ausgefallen. Schalenreste spielen in den beiden verwendeten Proben eine sehr untergeordnete Rolle. Es ist nun interessant, dass hier bei beiden Gesteinen der Fluorgehalt ganz durch die Apatitführung erklärt werden kann. Aber auch aus Organismenresten aufgebaute Kalksteine können zuweilen ihr ganzes Fluor im Apatit gebunden haben. So scheinen die Stielglieder der Seelilien, wie die Analyse Nr. 61 des Trochitenkalkes zeigt, der ganz aus diesen aufgebaut ist, kein Fluor einzubauen. Auch bei Echinodermen scheint dies der Fall zu sein. Die einzelnen Tiergruppen bauen also verschieden stark Fluor in ihre Hartteile ein.

Im Dolomit sind die Verhältnisse ähnlich wie in den Kalken. Auch hier ist die Hauptmenge an CaF_2 gebunden, das sich von Schalenresten ableitet.

Ich habe in allen Fällen das in den Karbonaten enthaltene Fluor als CaF_2 verrechnet, obwohl es als solches nicht immer feststellbar war. Jedoch ist bei örtlichen Fluorkonzentrationen, wo ein Fluormineral beobachtet werden kann, dasselbe immer Fluorit. Sahamas [37] thermodynamische Betrachtungen über die Stabilität von Fluorit und Sellait (MgF_2) kann hier nicht ohneweiteres als Beweis herangezogen werden, da wir es hier im Sediment nicht mit einem Schmelzgleichgewicht zu tun haben*.

Bei den Kieselgesteinen kann, wie die Untersuchung von zwei Kulmkieselschiefern ergab, ein Teil des Fluor durch den Apatitgehalt und der Rest im wesentlichen

* Diesen Hinweis danke ich Herrn Prof. Correns.

durch noch vorhandene winzige Glimmerschüppchen erklärt werden. Es zeigte sich bei diesen beiden Gesteinen, die beide aus derselben Gegend stammen, dass der nicht vom Apatit ableitbare Fluorrest etwa dem Glimmergehalt parallel geht. Im Feuerstein aus der Kreide von Rügen kann der ganze Fluorgehalt vom Apatit abgeleitet werden.

(*c*) *Salzgesteine*

An. Nr. 81 Hauptanhydrit (*Bohrkern*), *Stassfurt.*—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·000% F
0·164% CaF_2 aus Differenz berechnet	0·080
ergibt Summe des gefundenen Fluors	0·080%

An. Nr. 82 Oberer Anhydrit (*mittl. Zechstein*), *Reyershausen.*—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·000% F
0·167% CaF_2 aus der Differenz berechnet	0·081
ergibt Summe des gefundenen Fluors	0·081%

An. Nr. 83 Basalanhydrit (*oberer Zechstein*), *Reyershausen.*—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·000% F
0·027% CaF_2 aus der Differenz berechnet	0·013
ergibt Summe des gefundenen Fluors	0·013%

An. Nr. 85 Gips, Niedersachswerfen.—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·000% F
0·18% CaF_2 aus der Differenz berechnet	0·087
ergibt Summe des gefundenen Fluors	0·087%

An. Nr. 86 Gipsbrekzie, Hundelshausen.—Fluorträger:

Apatit (1/12 P_2O_5) gibt	0·000% F
0·027% CaF_2 aus der Differenz berechnet	0·013
ergibt Summe des gefundenen Fluors	0·013%

An. Nr. 87 Steinsalz, Stassfurt.—Fluorträger:

0·0004% CaF_2 aus der Differenz berechnet gibt	0·0002% F
das ist Summe des gefundenen Fluors	0·0002%

An. Nr. 90 Ältestes Steinsalz, Reyershausen.—Fluorträger:

0·001% CaF_2 aus der Differenz berechnet gibt	0·0005% F
das ist Summe des gefundenen Fluors	0·0005%

An. Nr. 88 Älteres Steinsalz (*Oberer Zechstein*), *Reyershausen.*—Fluorträger:

Im wasserlöslichen Anteil 0·0012% CaF_2	0·0007% F
Im " tonigen " Rückstand als CaF_2	0·005
ergibt Summe des Fluors im Gesamtgestein	0·0057%

Der Rückstand (5·4 Gew.%), besteht fast vollkommen aus kleinen Anhydritkriställchen.

Es war eine offene Frage, wo das im Meerwasser vorhandene Fluor bei der Salzlagerstättenbildung geblieben ist. Fluorminerale sínd bisher nur ganz spärlich aus Salzlagerstätten bekannt geworden. So fand sich Sellait (MgF_2) nach Strüver [43] in anhydritischem Dolomit von Modane und nach F. Heidorn [21] ebenfalls in einem Dolomit mit Anhydrit von Bleicherode. Auf dieses Vorkommen bezieht sich auch der Ramdohr'sche [32] Hinweis für das Auftreten von Sellait in deutschen Kalilagern.

Die durchgeführten Bestimmungen zeigten nun, dass das Fluor nahezu ausschliesslich im Anhydrit gebunden ist. Bei einem beobachteten Gehalt von 0·080 bis 0·090% F ergibt das 2·3–2·7 kg Fluor pro Kubikmeter Anhydrit. Auch das im Steinsalz nachgewiesene Fluor steckt in den in ihm enthaltenen kleinen Anhydriteinschlüssen, die, wie die Analyse Nr. 84 zeigt, gleichen Fluorgehalt wie das Anhydritgestein haben. Das im Steinsalz nach dem Lösen in Wasser gefundene Fluor wird auf die geringen Mengen dabei mit in Lösung gegangenen Anhydrits und nicht auf darin enthaltenes NaF zurückzuführen sein. Auch in den Kalisalzen scheint das Fluor nur an Anhydrit gebunden zu sein.

Ein Teil des Fluor hat sich auch in den tonigen Sedimenten der Salzlagerstätten abgeschieden. So sind der graue Salzton (An. Nr. 51) und der Hauptlöser aus dem Kalilager (An. Nr. 52) verhältnismässig reich an Fluor. Die Frage, ob diese Anreicherung eine primäre oder eine secundäre Erscheinung ist, muss noch offen gelassen werden.

Es ergibt sich nun die Frage, in welcher Form das Fluor im Anhydrit vorliegt. In erster Linie wird man wohl an CaF_2 denken, das feindispers als Einschlüsse enthalten ist, oder auch an einen Einbau von Fluor im Anhydritgitter selbst. Beobachtungen an natürlichen Paragenesen, das Vorkommen von MgF_2 vor allem im anhydritischen Dolomit des Kalilagers von Bleicherode weisen darauf hin, dass auch Sellait in Frage kommen könnte. Leider können die thermodynamischen Betrachtungen Sahamas [37] auch hier aus den weiter vorne bei den Karbonaten angeführten Gründen kaum herangezogen werden. In den von mir untersuchten Proben konnte ich weder Fluorit noch Sellait feststellen. Das Fluormineral muss jedenfalls sehr fein verteilt enthalten sein, da auch die Einschlüsse im Steinsalz—kleinste klare Anhydritkriställchen—den gleichen Fluorgehalt wie das Anhydritgestein aufweisen. In den Kriställchen zeigten sich auch keine Einlagerungen, die auf ein Fluormineral schliessen liessen.

4. Ein Bodenprofil über Granit

Es war von Interesse, auch in einem mineralogisch gut durchgearbeiteten Bodenprofil die Veränderungen des Fluorgehaltes mit zunehmender Tiefe zu beobachten. Ich konnte hierzu Proben eines 5 m mächtigen Profils über Brockengranit verwenden, das Piller [30] quantitativ auf seinen Mineralbestand untersuchte. Es handelt sich um ein sehr ursprüngliches, durch Kultivierung kaum beeinflusstes, Vorkommen. Es liegt in einem Waldgebiet, etwa 800 m ü.d.M. nördlich von St. Andreasberg im Harz. Die Fluorbestimmungen konnten an den von Piller untersuchten Originalproben ausgeführt werden. Das zum Vergleich herangezogene, vollkommen frische Gestein entstammt derselben Fazies aus der Nähe von Schierke, etwa 8 km Luftlinie entfernt.

Die Untersuchung ergab folgende Werte:

		% P_2O_5	% F	% F nicht an Apatit gebunden
(i)	Vollkommen frischer Brockengranit	0·050	0·086	0·082
(ii)	Aus 5 m Tiefe: Gestein als solches noch anstehend, aber schon stark zermürbt. Nach Piller [30] sind die Kalifeldspäte getrübt, Plagioklase haben Serizitfülle und die Biotite zeigen beginnende Vergrünung	0·039	0·004	0·001
(iii)	Aus 2 m Tiefe: Das Gestein hat noch die ursprünglich rötliche Farbe, ist aber schon stark zerkrümelt und wird immer feinkörniger. Die Biotite sind gebleicht oder ganz vergrünt	0·027	0·003	0·001
(iv)	Aus 1 m Tiefe: Die ursprüngliche Farbe ist verschwunden. Das Gestein ist krümelig und gelb geworden	0·028	0·002	0·0
(v)	Aus 30 cm Tiefe: Vollkommen gelber, erdiger Waldboden	0·031	0·005	0·0024

Es ist erstaunlich, wie rasch infolge der Verwitterung und Bodenbildung das Fluor weggeführt wird. Schon bei der beginnenden Verwitterung in 5 m Tiefe, wo der Granit zwar noch als Gestein ansteht, allerdings aber schon recht zermürbt ist und mit seinen trüben Feldspäten sehr angegriffen aussieht, ist fast das ganze Fluor herausgewandert. Es nimmt dann weiter bis knapp unter die Oberfläche noch ab. Erst in 30 cm Tiefe fand wieder eine leichte Zunahme von Fluor statt. Gegenüber dem Gehalt im Ursprungsgestein bedeutet diese aber sehr wenig (5·8%). Eine ähnliche Tendenz zeigt auch die Veränderung des Phosphorsäuregehaltes, absolut hat diese aber nicht so stark abgenommen.

Fast die ganze Fluormenge kann im Bodenprofil durch den Apatitgehalt erklärt werden. Nur ein kleiner Rest von Fluor stammt noch von Glimmer (5–6%) und Turmalin (0·05–0·2%). Etwa 0·1% Fluorit des Ursprungsgesteins sind ganz verschwunden.

Die Bodenlösungen, die in diesem hochgelegenen, vielfach mit Moorbildungen durchsetzten Waldgebiet im wesentlichen von oben nach unten zirkulieren, müssen i.a. als sauer angenommen werden. Sie lösten im Laufe der Zeit das Fluor aus den Glimmern und lösten auch den Fluorit ganz auf. Nur in unmittelbarer Nähe der Oberfläche mit den Auswirkungen der Verdunstung, dem Einfluss der Pflanzen und den dadurch geänderten chemisch-physikalischen Bedingungen bleibt ein kleiner Teil des Fluor zurück. Wie das Fluor weiterwandert und wieder gebunden wird, soll im Kapitel über den Kreislauf des Fluor angedeutet werden.

Wir dürfen dieses Beispiel nicht verallgemeinern, denn andere Verwitterungsbedingungen werden andere Wirkungen haben. Jedoch zeigten auch die Untersuchungen zahlreicher Bodenproben durch W. O. Robinson und G. Edgington [34], dass in ihren Profilen, die sich allerdings in den meisten Fällen auf Tiefen von 0 bis etwa 2 m bezogen, sich ein Abfall des Fluorgehaltes gegen die Oberfläche hin ergab. In ihren Profilen sind Glimmer die Hauptquelle für den Fluorgehalt. Seine Abnahme gegen die Oberfläche zu wird durch Auslaugung von K und F aus den Glimmern hervorgerufen.

Die Untersuchung der Sande und Tone hat gezeigt, dass die dort enthaltenen Glimmer sehr merkliche Fluorgehalte besitzen. Ein grosser Teil von ihnen ist sicher klastischer Natur und nicht erst secundär im Sediment entstanden, ein Zeichen dafür, dass nicht immer das Fluor so weitgehend aus den Glimmern herausgelöst wird, als es im Brockengranitprofil der Fall ist. Ausserdem ist ein Unterschied zwischen einem klastischen Mineralteilchen, das im Boden liegt, und einem solchen, das erst nach Transport im Sediment abgelagert wird. Im relativ unbewegten Boden liegen die Mineralteilchen mit ihren zersetzten Hüllen, den Restschichten wie sie CORRENS und v. ENGELHARDT [12] und BÖHMEKE [4] bei ihren Verwitterungsversuchen nachgewiesen haben. Durch den Transport wird sicher eine Anreicherung der "frischeren" Mineralteilchen eintreten. Ausserdem werden wohl gerade die Gebiete starker Abtragung überhaupt viel frischeres Material liefern.

Das Fluor bei der natürlichen Auflösung eines Kalkes

Am Rande der Göttinger Muschelkalkplatte entspringen eine Reihe von Quellen, die einen Teil des gelösten Kalkes bei ihrem Austritt als Kalktuff absetzen. Im Muschelkalk selbst findet man zuweilen bis faustgrosse Höhlungen, die durch die im Gestein zirkulierenden Wässer entstanden sind. Der darin enthaltene, gelbliche, mehlige Rückstand besteht grossteils aus Glimmer und Kalkspat. Es ist interessant, die Fluor- und P_2O_5-Werte von frischem Wellenkalk, ausgefälltem Kalktuff und dem Rückstand zu vergleichen.

Wellenkalk (Durchschnitt)	0·022% F	0·036% P_2O_5
Kalktuff	0·011	0·015
Rückstand im Wellenkalk	0·080	0·086

Wir sehen daraus, dass das neu ausgeschiedene Gestein (Kalktuff) nur etwa halb so viel F und P_2O_5 wie das Muttergestein (Wellenkalk) enthält. Im Rückstand dagegen hat sich beides angereichert. Die Trennung $CaCO_3$—Flussspat—Apatit hat also schon bei der Auflösung im Gebirge begonnen. Die Ursache ist in der verschiedenen Löslichkeit dieser drei Komponenten zu suchen. In Tabelle 4 sind die Grössenordnungen derselben in CO_2-haltigem Wasser zusammengestellt. Eine weitere Verstärkung der F-Anreicherung im Rückstand tritt durch die schwere Löslichkeit der Glimmer ein, die sich noch dazu im Rückstand ansammeln.

Tabelle 4—Löslichkeit von $CaCO_3$, CaF_2 *und Apatit in* CO_2*-haltigem Wasser*

$CaCO_3$ (Kalkspat)	etwa 70 mg/l 15° (etwa $6 \times 10^{-4} p_{CO_2}$) CORRENS [11] S. 226
CaF_2	etwa 40 mg/l 15° LANDOLT BÖRNSTEIN [27] S. 641
Apatit	etwa 13 mg/l gew. Temp. HINTZE [22] I 4·1 S. 508

5. DER DURCHSCHNITTLICHE FLUORGEHALT DER OBERSTEN LITHOSPHÄRE

Die Bestimmungen von SHEPHERD [41] und dann von WASSERSTEIN [49] haben schon gezeigt, dass die von CLARKE und WASHINGTON [7] gegebenen Werte viel zu gering sind. BARTH [3] hat auf Grund des Wassersteinschen Granitdurchschnitts und seiner eigenen Untersuchungen den mittleren Gehalt der äusseren Erdrinde mit 0·08% F angenommen. Diese Zahl konnte, wie CORRENS [10] in seiner geochemischen Bilanz erwähnte, von mir damals in ihrer Grössenordnung bestätigt werden.

Es soll nun versucht werden, mit Hilfe der neu bestimmten Fluorwerte den Eruptivgesteins- und Sedimentdurchschnitt etwas genauer zu berechnen. Wie dann gezeigt, wird es notwendig, den von BARTH [3] vorgeschlagenen und damals von mir bestätigten Wert etwas zu senken. Bevor eine Gesamtaufstellung gegeben wird.

sollen die Durchschnittswerte der einzelnen Gesteinsgruppen, wie sie für die von J. H. L. Vogt [48] zusammengestellten Häufigkeitszahlen der Eruptivgesteine notwendig sind, festgestellt werden.

I. Die Durchschnittswerte der Eruptiva

Granit: Besondere Bedeutung kommt dem Fluorgehalt der Granite zu, da sie mit ihrem hohen Anteil an den Eruptivgesteinen und der Erdrinde im allgemeinen eine der Hauptgrundlagen für die Durchschnittswertberechnung der äusseren Erdhülle bilden.

Die Analyse Nr. 3 gibt den Durchschnitt von 14 deutschen Graniten. Mit 0·245% F liegt dieser Wert sehr hoch. Bei der Durchsicht der Originalgesteine, die Noll [29] zur Herstellung dieser Durchschnittsmischung benutzt hatte, fand sich auch, wie gleich vermutet, ein Stück deutlich vergreisten Granits von Eibenstock, von dem auch Teuscher [44] schreibt, dass er in wesentlichen Teilen autometamorph ist. Der Fluorgehalt dieses Gesteins wurde mit 1·70% (An. Nr. 2) bestimmt. Ausser diesem Gestein wurde kein weiteres vergreistes festgestellt, jedoch sind einige der verwendeten Granite etwas aplitische Typen.

Nach Abrechnung des Eibenstocker Greisen errechnet sich für den Durchschnitt der nun 13 deutschen Granite ein Wert von 0·133% F. Dieser Wert ist auch noch relativ hoch, passt aber gut in die Grössenordnung der von Wasserstein [49] für die Randfazies der Granite gefundenen Werte, was im Einklang mit dem grossen Anteil aplitischer Typen an der Durchschnittsmischung steht.

Die Herstellung der Durchschnittsmischung der hier verwendeten 14 Granite zeigt in besonders deutlicher Weise den Nachteil der üblichen " Durchschnittsmischungen ", in denen die einzelnen Komponenten zu je gleichen Teilen zusammengemischt wurden, und nicht in dem Verhältnis, wie diese Typen (hier z.B. die aplitischen Granite) am Aufbau der gesamten Gesteinsgruppe teilhaben. Ausserdem ist es ein Beispiel dafür, wie ein ungünstig ausgewähltes Gestein einen Gesamtwert verändern kann. Hier von 0·133 auf 0·245%, also fast das Doppelte.

Da in der verwendeten Mischung, wie schon erwähnt, ein zu grosser Anteil an aplitischen Granittypen mitenthalten ist, möchte ich als Granitdurchschnitt eine Zahl nehmen, die dem von Wasserstein [44] an einer sehr reichen Anzahl von Graniten gefundenen Wert von 0·08% sehr nahe liegt. Wie aben schon die Auswahl Nolls für seine Granitmischung zeigt, nehmen aplitische Typen in der uns zugänglichen Zone doch einen so wichtigen Anteil ein, dass sie etwas mehr berücksichtigt werden müssen, und deshalb erscheint mir ein etwas erhöhter Wert, von etwa 0·085% F am wahrscheinlichsten.

Für die Diorite möchte ich das Mittel aus den Werten von Opdalit, Tonalit und den Andesiten, gewertet im Verhältnis 1·5 : 1 : 1, annehmen. Damit errechnet sich ein Wert von 0·052% F. Für die Gabbros das Mittel aus der Durchschnittsmischung der 11 deutschen Gabbros (An. Nr. 10), den für Basalt und Diabas gefundenen Werten und den in den Plateaubasalten vermuteten Fluorgehalt, der sich aus dem P_2O_5–Gehalt nach Daly [13] mit etwa 0·035% F errechnet. Dies ergibt insgesamt einen Wert von 0·040% F. Für die Syenite das Mittel aus dem Syenit von Zischewitz mit dem des Trachyts von Drachenfels im Verhältnis 1 : 1, das ist 0·095% F. Für Nephelinsyenite das Mittel aus der Durchschnittsmischung der 22 Nephelinsyenite (An. Nr. 9) und der 10 böhmischen Phonolithe (An. Nr. 20) mit 0·103% F. Für die Alkaligabbros das Mittel aus den Barthschen [3] Werten der Kauaiite von 0·070 und für die Pyroxenite den geschätzten Wert von 0·010% F.

II. Die Durchschnittswerte der Sedimente

Für die hier wichtigste Gruppe, die der Tonschiefer, möchte ich das Mittel aus den Durchschnittsmischungen der 36 palaeozoischen Tonschiefer (An. Nr. 32), der 14 japan. palaeozoischen (An. Nr. 33) und der 10 japan., mesozoischen Tonschiefer. (An. Nr. 34), des Wissenbacher Schiefers (An. Nr. 36), des Dachschiefers (An. Nr. 38), des Blauen Ton von Estland (An. Nr. 45), des Liaston (An. Nr. 47) und des Septarienton (An. Nr. 48) mit einem Gesamtdurchschnitt von 0·074% F nehmen.

Für die Sandsteine das Mittel aus den Durchschnittsmischungen der 11 deutschen Karbonsandsteine (An. Nr. 21), 23 Buntsandsteinen (An. Nr. 22), 11 deutschen Kreidesandsteinen (An. Nr. 23) und der 14 deutschen Grauwacken (An. Nr. 28). Es beträgt 0·027% F.

Für die Kalke das Mittel aus den Durchschnittsmischungen der 32 Devonkalke (An. Nr. 57), 45 Jurakalke (An. Nr. 58) und 16 Kreidekalke (An. Nr. 59) mit 0·035% F. Für die Dolomite das Mittel aus den beiden Dolomitwerten (An. Nr. 73 und 74) = 0·018% F.

III. Der Gesamtdurchschnitt der Eruptiva und Sedimente

Zur Berechnung der Durchschnittswerte der Lithosphäre sollen die Häufigkeitszahlen der Eruptivgesteine von J. H. L. Vogt [48] mit der von V. M. Goldschmidt vorgeschlagenen und bei v. Engelhardt [14] ausgeführten Abänderung der Zahlen für Granit und Diorit verwendet werden. Da für die dort aufgeführte Gruppe der Charnockite keine genauen Fluorwerte vorliegen, wurde sie hier mit der der Granite vereinigt, da ihre Fluorgehalte wahrscheinlich in derselben Grössenordnung liegen.

Für die Sedimente wurden die von V. M. Goldschmidt [20] für Tonschiefer + Sandsteine, Kalksteine und Dolomite gegebenen Häufigkeitswerte und für das Verhältnis Tonschiefer : Sandstein, das von v. Engelhardt [14] berechnete Verhältnis benutzt.

Der mittlere Fluorgehalt der Eruptivgesteine und der Sedimente errechnet sich daraus zu:

Gesteine	*% Anteil an d. Lithosphäre*	*F-Gehalt d. Gesteinsgruppe*	*Der Häufigkeit entsprechender Fluoranteil*
Granit + Charnockit	39	0·085%	0·0330%
Diorite	39	0·052	0·0203
Gabbro + Basalte	15	0·040	0·0060
Anorthosite	3	0·040	0·0012
Syenite	3	0·095	0·0028
Nephelinsyenite	0·5	0·103	0·0050
Alkaligabbros	0·25	0·070	0·0017
Pyroxenite + Peridotite	0·25	0·010	0·0002
	100·00		0·0702
Tonschiefer	79·6	0·074	0·0590
Sandsteine	11·9	0·027	0·0032
Kalke	8·1	0·035	0·0028
Dolomite	0·4	0·018	0·0001
	100·00		0·0651

Durchschnitt in den Eruptivgesteinen: 0·070% F
Durchschnitt in den Sedimenten: 0·065% F

6. Die Fluorbilanz der obersten Lithosphäre

Mit den beiden obigen Werten und dem des Meerwassers von 0·00014% F nach Th. G. Thompson und H. J. Taylor [45], zitiert nach Wattenberg [50], können wir versuchen, die Fluorbilanz im Haushalt der Erde aufzustellen. Wir gehen dabei von dem Grundgedanken, wie ihn schon seinerzeit V. M. Goldschmidt und

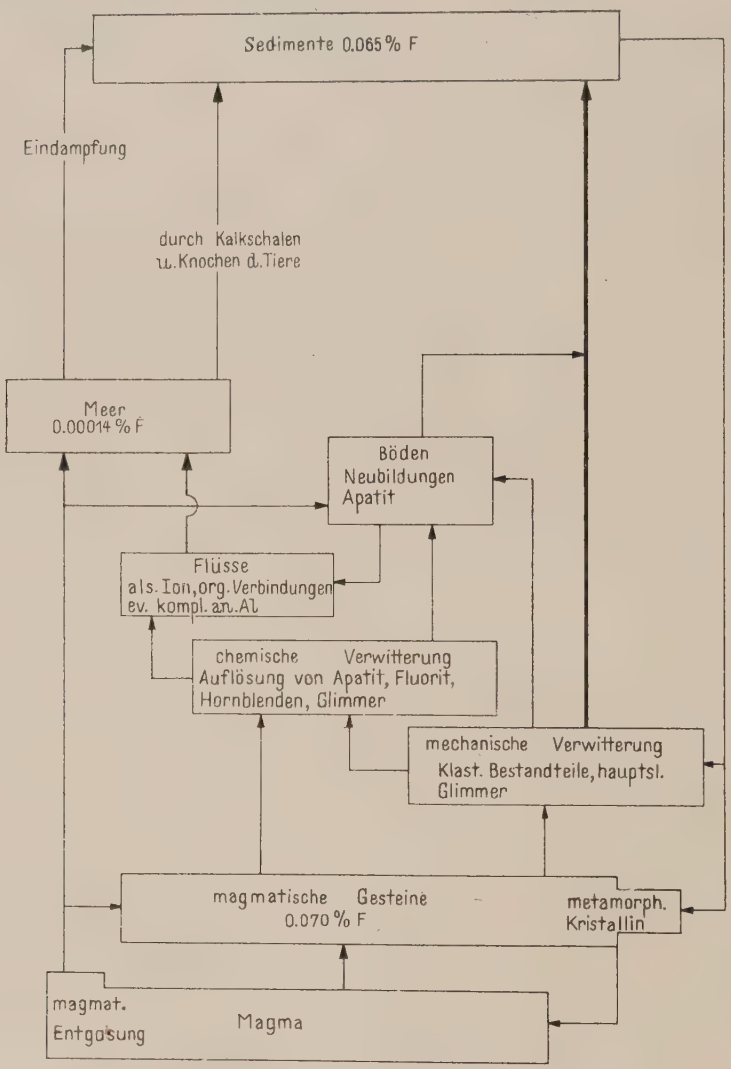

Abb. 1.

andere benutzt haben aus, dass die Menge eines Elements in den der Verwitterung anheimgefallenen Eruptivgesteinen gleich sei der Menge dieses Elements in den Sedimenten und im Meerwasser. Um nicht mit allzugrossen Zahlen operieren zu müssen, werden wir, wie es ebenfalls V. M. Goldschmidt [20] und C. W. Correns

[10] nach dem Vorgang von SCHLOESING gemacht haben, die Menge auf 1 cm² der Erdoberfläche beziehen. Als Gleichung geschrieben, ergibt sich dann:

$$E \times ex \text{ kg} = M \times mx \text{ kg} + S \times sx \text{ kg}$$

Es bedeuten hier: E = kg verwittertes Eruptivgestein/cm², M = kg Meerwasser/cm², S = kg Sedimente/cm², ex = durchschnittlicher Fluorgehalt der Eruptivgesteine, mx = Fluorgehalt des Meerwassers, sx = durchschnittlicher Fluorgehalt der Sedimente pro Kilogramm.

Wir verwenden für die obige Gleichung die von V. M. GOLDSCHMIDT [20] gegebenen Zahlen, wonach aus 160 kg verwitterten Eruptivgesteinen/cm² (E) 169·6 kg Sedimente/cm² (S) entstanden sind, und für die Menge des Meerwassers (M), nach KALLE [24], den Wert von 278·72 kg/cm². Die Goldschmidtschen Zahlen für E und S sind, wie CORRENS [10] nachgewiesen hat, ungefähr richtig. Eingesetzt erhalten wir dann:

$$160 \times 7{\cdot}0 \times 10^{-4} \text{ kg F} \simeq 278{\cdot}72 \times 1{\cdot}4 \times 10^{-6} \text{ kg F} + 169{\cdot}6 \times 6{\cdot}5 \times 10^{-4} \text{ kg F oder}$$
$$1{\cdot}12 \times 10^{-1} \text{ kg F} \simeq 3{\cdot}9 \times 10^{-4} \text{ kg F} + 1{\cdot}10 \times 10^{-1} \text{ kg F}$$

Wenn auch die Zahlen für E, S, und M in der obigen Gleichung nicht ganz genau stimmen, so zeigt die relativ gute Übereinstimmung beider Seiten in der Gleichung, dass die Grössenordnung der gefundenen Durchschnittswerte ungefähr stimmt. Damit ist nachgewiesen, dass praktisch das ganze Fluor, das durch die Verwitterung der Eruptivgesteine frei wurde, wie schon vermutet, sich in den Sedimenten wiederfindet. Ins Meer sind davon nur 0·35% gewandert. Der Durchschnitt der Lithosphäre ist damit fast gleich dem Durchschnitt der Eruptivgesteine.

Mit Hilfe der gefundenen Durchschnittswerte für die Eruptivgesteine und Sedimente und der von CLARKE und WASHINGTON [7] aufgestellten durchschnittlichen Mineralzusammensetzung der Eruptivgesteine und den von CORRENS [11] für die Sedimente gefundenen Zahlen, können wir versuchen, ähnlich wie in den aufgeführten Bilanzen der Einzelgesteine, die gefundenen Durchschnittsfluorgehalte der Eruptiva und Sedimente auf den Durchschnittsmineralgehalt dieser Gesteine aufzuteilen. Eine rohe Schätzung ergibt dann:

Mineralzusammensetzung in den Eruptivgesteinen nach CLARKE u. WASHINGTON:		davon wesentlich F-führend:		F-Anteil
Quarz	12 %	—		
Feldspäte	59·5	—		
Pyroxene u. Hornbl.	16·8	13·0 Hbl.	zusammen etwa 17% mitgeschätztem durchschnittl. F-Gehalt von	
Glimmer	3·8	3·8 Gl.	0·27% gibt	0·046%
Akzessorien	7·9	0·42	Apatit gibt	0·015
			Fluorit usw.	0·009
		Zusammen Summe des Eruptivgesteinsdurchschnitts		0·070% F

Der Apatitgehalt wurde aus dem P_2O_5-Wert der mittleren Zusammensetzung der magmatischen Gesteine nach CLARKE und V. M. GOLDSCHMIDT in CORRENS [11] berechnet.

Mineralzusammensetzung d. Sedimente n. Correns.		Davon fluorführend:		F–Anteil
Glimmer	23 %	23	Zusammen etwa 33% mit einem aus der Diff. ber. durchschn. F–Gehalt von 0·14% gibt	0·048%
Kaolinit u. Metahalloysit	12	19·5*		
Montmorillonit	5·5			
Chlorit	2			
Kalkspat	6	8·5	mit Durchschnittsgehalt v. 0·33% F gibt	0·003
Dolomit	2·5			
Apatit	0·41	0·41	gibt	0·014
		Zusammen Summe des Sedimentdurchschnitts		0·065% F

Diese beiden Bilanzen zeigen, obgleich auch diese Werte keine genauen Zahlen darstellen, bemerkenswerte Züge. In beiden Fällen wird die grössere Fluormenge von Hydroxylmineralen geliefert. Dabei scheinen diese in den Sedimenten auch hier durchschnittlich einen geringeren Fluorgehalt zu haben als in den Eruptiven. Dies war auch bei den Einzelbilanzen weiter vorne schon zu beobachten. Sehr schön zeigt sich auch hier, dass nicht, wie vielfach angenommen, in den Sedimenten die Hauptmenge des Fluors an Apatit bzw. Phosphorit gebunden ist. Es erweist sich, dass in den Eruptivgesteinen und in den Sedimenten praktisch der gleiche Anteil, nur rund 20%, der Gesamtfluormenge an Apatit gebunden sein kann.

7. Der Kreislauf des Fluor

Die Abbildung 1 gibt ein Schema des Kreislaufes des Fluor. Aus dem Magma gelangt unter Anreicherung in den saureren und alkalireicheren Differenziaten das Fluor bei der Erstarrung in die magmatischen Gesteine. Ein kleinerer Teil wird durch Entgasung abgegeben, kommt dabei ins Meer oder wird am Festland in Form von Krusten, oder durch Reaktion mit dem Nebengestein gebunden, von wo es am Kreislauf der übrigen Gesteine weiter teilnimmt.

Die magmatischen Gesteine verfallen der mechanischen und chemischen Verwitterung. Ein Teil der mechanischen Verwitterungsprodukte geht als klastische Bestandteile direkt ins Sediment, ein anderer über die chemische Verwitterung in die Flüsse und dann ins Meer oder wird im Boden festgehalten (Neubildungen). Die Böden selbst nehmen dann wieder, wie die anderen Gesteine am Kreislauf teil.

Vom Meer wandert das Fluor endlich entweder durch Verdunstung in die Salzlagerstätten oder biogen durch die Organismen, die es in ihren Kalkschalen und Knochen binden, in die Sedimente. Die Sedimente selbst können dann wieder der Verwitterung verfallen, oder gehen über die Metamorphose zu den " magmatischen " Gesteinen, die u.U. selbst wieder zum Magma werden können. Damit ist der Kreislauf des Fluor wieder geschlossen.

Zusammenfassung

In 20 magmatischen Gesteinsproben und 80 Sedimenten (Einzelgesteine und Durchschnittsmischungen) wurde nach einer eigens für diesen Zweck ausgearbeiteten Methode der Fluorgehalt und parallel dazu die Phosphorsäure bestimmt. Es wurden dazu Einzelproben wie auch Durchschnittsmischungen benutzt. Bei einer Reihe von Gesteinen, deren Mineralgehalt quantitativ bekannt war, wurde in Einzelaufstellungen die gefundene Fluormenge auf die einzelnen Fluorträger verrechnet. Es konnte auf diese Weise die Grössenordnung mit der einzelne Mineral-

* Nur mit halben F-Gehalt der Glimmer gewertet.

komponenten an der Fluorlieferung beteiligt sind, festgestellt werden. Als Ergebnis wurde gefunden, dass bei den meisten Gesteinen die hydroxylhaltigen Minerale die Hauptmenge enhalten. Der Apatit hat eine weit geringere Bedeutung als früher angenommen wurde. Im Durchschnitt der Eruptivgesteine und in dem der Sedimente werden nur 22% des Gesamtfluors vom Apatit gestellt. Auch die Gabbros, von denen bisher angenommen wurde, dass nur Apatit Fluor liefert, haben die Hauptmenge in OH-Mineralen sitzen. Nur die Basalte tragen, wie schon Barth gezeigt hat, fast ausschliesslich im Apatit ihr Fluor.

In den Ergussgesteinen ist für einen Teil des Fluors keine Mineralkomponente auffindbar. Es muss angenommen werden, dass dieser Rest von der nicht vollkommenen Entgasung herrührend, in den Kristallen der Grundmasse eingeschlossen ist.

In den klastischen Sedimenten bilden die Glimmerminerale die Hauptfluorquelle und auch die Tonminerale sind mit zu berücksichtigen. In den biogen ausgeschiedenen Kalken wird die Hauptmenge durch die Kalkschalenbildner gebunden und kommt so als CaF_2 ins Sediment. In den oolithischen Kalken, die chemisch ausgefallen sind, und bei denen Schalenreste keine Rolle spielen, ist das ganze Fluor an Apatit gebunden. Bei der Salzlagerstättenbildung wurde die gesamte Fluormenge mit dem Anhydrit ausgeschieden.

An je einem Beispiel wurde das Verhalten des Fluor in einem Bodenprofil über Granit und bei der natürlichen Lösung und Wiederabsetzung von Kalkstein untersucht.

Auf Grund der Fluorbestimmungen und der nach V. M. Goldschmidt abgeänderten Häufigkeitszahlen der magmat. Gesteine von J. H. L. Vogt und der Goldschmidtschen Zahlen für die Sedimente wurde der Durchschnittsgehalt der magmatischen Gesteine mit 0·070% F und der der Sedimente mit 0·065% F festgestellt. Die Gesamtbilanz: Fluormenge der verwitterten Eruptivgesteine=Fluormenge im Meer+in den Sedimenten, bestätigte diese Zahlen. An Hand eines Schemas wurde der Kreislauf des Fluors skizziert.

Für die Überlassung von Untersuchungsmaterial habe ich zu danken: Herrn Prof. Correns für vier Tiefseeproben der "Meteor"—Expedition und zwei Kieselschieferproben seiner eigenen Sammlung; Frau Doz. Schaacke für drei Originaltonproben der Arbeiten Pralow und Schlünz aus der Sammlung des Min. Inst. d. Univ. Rostock. Diese seinerzeit unter Leitung von Herrn Prof. Correns eingehend bearbeiteten Proben waren mir von besonderem Wert, da sie die ersten und bis heute eine der wenigen wirklich gründlich untersuchten Tone sind, und ich dadurch auf den quant. Mineralbestand der Tone Bezug nehmen konnte. Von Herrn Dr. Piller habe ich fünf, von Herrn Locher und Herrn Wedepohl je eine Originalprobe ihrer untersuchten Gesteine erhalten. Herr Locher führte auch von einer Probe eine P_2O_5–Kontrollbestimmung durch.

Vor allem möchte ich aber Herrn Prof. Correns sehr danken, der meine Aufmerksamkeit auf dieses Arbeitsgebiet gelenkt hat, und durch den ich die moderne Betrachtungsweise der Geochemie kennen lernte; er gab mir Zeit und Gelegenheit, diesen Problemen nachzugehen und hat die Untersuchung durch sein reges Interesse immer gefördert.

Literaturverzeichnis

[1] Andersson, I. G. und Sahlbom, N.; Über den Fluorgehalt schwedischer Phosphorite. Bull. geol. Inst. Univ. Upsala 1900 **4** 79 bzw. Ref. NJB 1903 **1** 195, 197. [2] Andree, K.; Über einige Vorkommen von Flusspat in Sedimenten nebst Bemerkungen über Versteinerungsprozesse und Diagenese. Tsch. Min. petr. Mitt. 1909 **28** 535–556. [3] Barth, Tom F. W.; On the geochemical cycle of fluorine. J.

Geol. 1947 **55** 420. [4] Böhmeke, A.; Untersuchungen über die Verwitterung des Muskowit. Diss. Göttingen 1946. [5] Carles, P.; Le fluor dans les coquilles de mollusques. C. R. Acad. Sci., Paris 1907 **144** 437, 438. [6] Chatin, A und Muntz, A.; Analyse de coquilles des huitres. C. R. Acad. Sci., Paris 1895 **120** 531–534. [7] Clarke, F. W. und Washington, H. S.; The composition of the earth's crust. U.S. geol. Surv. Prof. Paper No. 127 Washington, 1924. [8] Clarke, F. W. und Wheeler, W. C.; The inorganic constituents of marine invertebrates. U.S. geol. Surv. Prof. Paper No. 124 Washington. 1922. [9] Correns, C. W.; Die Sedimente des äquatorialen atlantischen Ozeans. Mit Beiträgen von W. Schott, V. Leinz und O. E. Radczewski. Wiss. Ergeb. dtsch. atlant. Exped. Forschungs- u. Vermessungsschiff " Meteor " 1925–1927 Bd. III, 3. Teil, Berlin und Leipzig, 1937. [10] Correns, C. W.; Die geochemische Bilanz. Naturwissenschaften 1948 **35** 7–12. [11] Correns, C. W.; Einführung in die Mineralogie (Kristallographie und Petrologie). Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1949. [12] Correns, C. W. und v. Engelhardt, W.; Neue Untersuchungen über die Verwitterung des Kalifeldspates. Chem. d. Erde 1938 **12** 1–12. [13] Daly, R. A.; Igneous rocks and the depths of the earth. New York and London, 1933. [14] v. Engelhardt, W.; Die Geochemie des Barium. Chem. d. Erde 1936 **10** 187–246. [15] Ernst, Th.; Der Melilithbasalt des Westberges bei Hofgeismar usf. Chem. d. Erde 1936 **10** 631–666. [16] Faber, H.; On the salt-solutions in microscopic cavities in granites. Danm. Geolog. Unders. II. Raek. Köbenhaven 1941 **67** 45. [17] Finkener, R.; Ber. dtsch. chem. Ges. 1878 **11** 1663. [18] Füchtbauer, H.; Die nichtkarbonatischen Bestandteile des Göttinger Muschelkalkes usf. Heidelberger Beitr. Min. Petr. 1950 **2** 235–254. [19] Goldschmidt, V. M.; Drei Vorträge über Geochemie. Geol. För. i. Stockholm Förhandl. 1934 **56** 385–427. [20] Goldschmidt, V. M.; Grundlagen der quantitativen Geochemie. Fortschr. Min. Krist. Petr. 1933 **17** 112–156. [21] Heidorn, F.; Über ein Vorkommen von Sellait (MgF_2) in Paragenese mit Bitumen aus dem Hauptdolomit des mittl. Zechstein bei Bleicherode. Zbl. Mineral. 1932 A 356–364. [22] Hintze, C.; Handbuch der Mineralogie. Band I 4,1 508. [23] Jasmund, K.; Über den Mineralbestand einiger Kaoline unter besonderer Berücksichtigung der kolloiden Grössenordnungen. Chem. d. Erde 1940 **12** 508–535. [24] Kalle, K.; Der Stoffhaushalt des Meeres. Leipzig, 1943. [25] Koritnig, S.; Die Bestimmung sehr kleiner Fluorgehalte in Gesteinen. Z. analyt. Chem. 1950 **131** 1–13. [26] Kraume, E. und Jasmund, K.; Die Tufflagen des Rammelsberges bei Goslar. Im Druck. [27] Landolt-Börnstein; Physikalisch-chemische Tabellen. I. Berlin, 1923. [28] Locher, F. W.; Die Culmgrauwacken des Harzes. In Arbeit. Mündliche Mitteilung. [29] Noll, W.; Geochemie des Strontium. Chem. d. Erde 1933–1934 **8** 507–600. [30] Piller, H.; Ein Bodenprofil über Brockengranit. In Arbeit. Mündliche Mitteilung. [31] Pralow, W.; Mikroskopische und chemische Untersuchungen einiger Proben des estländischen Tons. Diss. Rostock 1938; Chem. d. Erde 1938 **11** 480. [32] Ramdohr, P.; Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie. Stuttgart, 1948. [33] Rankama, K. und Sahama, Th. G.; Geochemistry. The University of Chicago Press, 1950. [34] Robinson, W. O. und Edgington, G.; Fluorine in Soils. Soil Science 1946 **61** 341–353. [35] Rosenbusch, H.; Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien. Band I, 2. Hälfte, Stuttgart, 1927 S. 35. [36] Ross, C. S. und Hendricks, St. B.; Minerals of the Montmorillonite Group. U.S. Prof. Paper No. 205–B, 1945. [37] Sahama, Th. G.; Abundance relation of fluorite and sellaite in rocks. Ann. acad. Scient. Fennicea A III 1945 **9** 1–21. [38] Sarudi, J.: Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat. Z. analyt. Chem. 1949 **129** 100–104. [39] Schlünz, F. K.; Mikroskopische und chemische Untersuchungen zweier Tone. Chem. d. Erde 1933 **8** 167–185. [40] Schlünz, F. K.; Eine mikroskopische, röntgenographische und chemische Untersuchung des Liastones von Dobbertin. Chem. d. Erde 1935 **10** 116–125. [41] Shepherd, E. S.; Note on the fluorine content of rocks and ocean bottom samples. Amer. J. Sci. 1940 **238** 117–128. [42] Streng, A.: Über den Gabbro und sogenannten Schillerfels des Harzes. NJB 1862, S. 952. [43] Strüver, G.; Sulla Sellaite. Atti R. Accad. d. Scienze di Torino 1869 **4** 35. [44] Teuscher, E. O.; Umwandlungserscheinungen an Gesteinen des Granitmassivs von Eibenstock–Neudeck. Tscherm. Min. petr. Mitt. 1936 **47** 273–312. [45] Thompson, Th. G. und Taylor, H. J.; Determination and occurrence of fluorides in sea water. Industr. Engng. Chem. Anal. Ed. 1933 **5** 87. [46] Tröger, E.; Quantitative Daten einiger magmatischer Gesteine. Min. petr. Mitt. 1935 **46** 155. [47] Tröger, W. E.; Spezielle Petrographie der Eruptivgesteine. Berlin, 1935. [48] Vogt, J. H. L.; On the average composition of the earth's crust. Skrifter utgitt av det Norske Vid. Acad. i. Oslo Math. nat. Kl. 1931, S. 147. [49] Wasserstein, B.; On the geochemistry of fluorine. Amer. Miner. 1947 **32** 211, und Barth [3]. [50] Wattenberg, H.: Zur Chemie des Meerwassers. Z. anorg. allg. Chemie. 1943 **251** 86. [51] Wedepohl, K. H.; Der Feldspatbasalt des Hohen Hagen. Heidelberger Beitr. z. Min. u. Petr. 1950 **2** 378–382. [52] Woy; in Treadwell, F. P.; Lehrbuch der analytischen Chemie, Band IIWien, 1946, S. 371. [53] Zies, E. G.: The valley of ten thousand smokes. Nat. geogr. Soc. Techn. Papers Katmai Series 4, Washington, 1929. [54] Ross, C. S. und Kerr, P. F.; The Kaolin minerals. Geol. Surv. Prof. Pap. 1930 **165** 151–176.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1951, Vol. 1, pp. 117 to 118. Butterworth-Springer, London

A 17th century report on copper meteorites

F. A. Paneth

University of Durham

(*Received 11 December 1950*)

ABSTRACT

As a contribution to the discussion on the falling of copper meteorites a translation is given of an old report describing such an event.

A few years ago H. H. Nininger published a paper on a small coppery nugget which, according to the story of its owner, had fallen from the sky [1]. With all due caution he considered it as a well authenticated copper meteorite; in support of this conclusion he pointed out that small inclusions of metallic copper had been observed before in some meteorites of the well-known type, and that there was one other report of the fall in recent times of a copper meteorite which, however, had not been preserved.

Considering our ignorance about the origin of meteorites and the mechanism of their formation we must certainly keep an open mind as to what may or may not fall from the sky, and approve of Mr. Nininger's attitude in accepting the story of the fall of the copper meteorite because the witness appeared perfectly trustworthy. The fact that so far not more than one sample of a copper meteorite is known is no reason to deny their existence; we must not forget that for instance in the case of tektites the assumption of an extra-terrestrial origin seems unavoidable although not a single glass meteorite has been observed to fall. Their occurrence was apparently restricted to an earlier period when iron meteorites had not yet started to hit the earth [2].

Since the arguments in favour of the existence of copper meteorites as presented by Mr. Nininger are so few, it might be of some interest to draw attention to an old report which points in the same direction but has escaped notice. It is to be found in E. F. F. Chladni's rather rare book on " Fiery Meteors ". Chladni, with infinite industry and supreme judgment, collected from every accessible journal stories which had a bearing on meteorites. In his book [3] he gives the summary of a latin treatise of 1677 which, in view of the present interest in copper meteorites, it may be worth while making more accessible by an English translation. Chladni writes:

Stones which seem to have been very different from the others fell in the evening of 28 May 1677 at Ermendorf, not far from Grossenhain in Saxony. Chr. Ad. Balduin, together with the Mayor of Grossenhain, investigated the facts right on the spot, and later chemically analysed the stones as well as could be expected according to the knowledge of the times. He published a report in the Miscell. Nat. Curios. anno 1677, append. p. 247 in a treatise: *Venus aurea in forma chrysocollae fossilis cum fulmine coelitus delapsa, etc* [Golden copper, in form of the mineral chrysocolla, fallen with a lightning stroke from the sky, *etc*]. If, as it seems likely, the facts described are true, the phenomenon is extremely strange because the stones, containing copper must have been of quite a different composition than the other meteorite stones. From the title of the paper as well as from the words: *coelo internitente crebis ignibus effudit tempestas lapidum vim* [while the sky was illuminated by frequent lightning the storm released the shower of stones],

it is obvious that at the time a fiery meteor was seen which was mistaken for lightning. The stones were green intermixed with blue, somewhat like copper green and copper blue, and produced bluish streaks on the walls of the houses against which they fell. Some of them were of the size of walnuts, others like eggs. The taste was vitriolic. They were heavy, easily pulverized, and contained small golden-yellow metal grains (which seem to have been similar to copper pyrites). On the touchstone they left a streak like crown gold or brass. If held in a burning light their colour changed into blue. When heated in a crucible the major part of the substance went off in smoke and only white ashes remained (perhaps some silica). Pulverized, mixed with three times the quantity of saltpetre, and heated in a crucible it did not catch fire but developed smoke and assumed a burning taste. After having been exposed to a stronger fire it deliquesced in air as green oil, with a white precipitate at the bottom. Dissolved in alcohol with a few drops of nitric acid it produced on an immersed paper a fine green colour. A solution in vinegar was blue, and a knife dipped into it was tainted with the colour of copper. When iron was added, copper was precipitated. If the solution was concentrated by evaporation it could be used for writing in green. Mixed with an equal quantity of borax it gave a green and yellow glass. In nitric acid it dissolved under effervescence, and became blue. Distilled in a retort it gave a sublimate of a white and yellow salt, leaving behind a black earthen substance with a taste like vitriol. The sublimated salt, dissolved in water, gave a white earthen precipitate. Molten with Venetian glass it gave a flux like aquamarine and, after more of it was taken, like sapphire.

I think everybody will agree with Chladni that the story sounds convincing, and also that the chemical proofs for the presence of copper as one of the essential constituents are beyond doubt; especially the precipitation of copper on iron carries conviction. Different from the specimen described by Mr. Nininger, these copper meteorites of old were not metallic nuggets but stones containing a high proportion of a copper compound. It is unfortunately not possible to deduce from the report what kind of copper mineral, and what other elements, these strange meteorites contained.

References

[1] Nininger, H. H.; Pop. Astron. 1943 **51** 273. [2] Paneth, F. A.; Proc. Roy. Inst. 1949 **34** 375. [3] Chladni, E. F. F.; Ueber Feuer-Meteore und über die mit denselben herabgefallenen Massen, Wien 1819, p. 237.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1951, Vol. 1, pp. 119 to 122. Butterworth-Springer, London

Two notes on the isotopic constitution of carbon in minerals[1]

Frans E. Wickman and H. v. Ubisch

Riksmuseet, Stockholm. Kemiska Institutionen, Karolinska Institutet, Stockholm

(*Received 20 November 1950*)

ABSTRACT

Measurements of the C^{12}/C^{13} ratio on two generations of calcite and the matrix from a single specimen are given and discussed. This ratio has also been determined for four examples of graphite and limestone occurring together. The formation of the graphite is briefly discussed in relation to the C^{12}/C^{13} ratios.

1. Calcites from Visby, Gotland, Sweden

Primarily the use of non-radiogenic isotope ratios in geology is dependent on the idea that they are rather insensitive to changing physical and chemical conditions. One problem, which must be solved in this connection, is to what degree the ratios are influenced by various geological processes. So far this problem has not been studied experimentally in any detail. This note is only to be regarded as a first small contribution.

On the island of Gotland in the Baltic, in the vicinity of the town of Visby, vugs filled with crystals of calcite have been found in a reef limestone of Silurian age. Crystallographically these calcites are very interesting, and they were described by Hamberg in 1894 [2]. Two generations of crystals occur in the vugs, one older and one younger. The older one is covered on the outside with a very thin film of some organic compound, probably bituminous, giving the crystals a yellow to light-brown colour. Obviously the coating has been formed between the two crystallization periods.

It is impossible to determine the age of the cavities and the crystals. However, all geologists who have studied this area are of the opinion that the vugs were formed in close connection with the diagenesis of the limestone. Only very small tectonic movements have been observed within the area and no jointing at all. This means that the formation of the calcite crystals in the cavities is a local phenomenon, and that the transport of carbon dioxide from the atmosphere or the soil by ground water may be neglected in this case.

It was thought that it would be of some interest to determine the isotopic constitution of carbon from the various calcite generations. Measurements were made by one of us (H.v.U.) with a new dual detector mass-spectrometer on the matrix and the two calcite generations, all taken from the same specimen[2] (RMA 16488). The results are given below:

	C^{12}/C^{13}
Matrix	$88{\cdot}18 \pm 0{\cdot}10$
Older generation (yellow coating) ..	$88{\cdot}36 \pm 0{\cdot}10$
Younger generation (white)	$88{\cdot}48 \pm 0{\cdot}10$

[1] Paper No. 3 in a series devoted to the application of isotope ratios to geological problems.

[2] Regarding chemical preparation, *etc. cf* [6].

There are several points of interest. First of all the ratio is very low in the matrix, *i.e.* C^{13} is strongly enriched. Furthermore the ratios of the successive calcite generations show slightly higher values. What is the explanation of this? There are several possibilities. The first is that the variation is within the limits of error of the measurements, and consequently that nothing could be judged from the results. However, the accuracy of the new instrument is very high, and it gives values accurate to less than 0·10 units in the ratio. Most duplicate runs give values varying by not more than 0·05 units or even less. This means that the observed effect is real even if it is impossible to be certain that the older calcite generation really should have the mean position between the matrix and the second generation that it now happens to have.

The easiest explanation is that the oxidation of organic matter present in the original reef is responsible for the results. A rough calculation shows that the reef originally must have contained about 2–3% organic matter in order to explain the effect and that this organic matter has been completely oxidized to carbon dioxide. Now it is an established fact that the content of organic matter in reefs is extremely small, not taking the outermost few inches into account. Even the small amount of organic matter calculated above is probably too high to be plausible. We are thus forced to look for another possibility.

In another paper (Wickman, Blix, Ubisch [6]) it has been shown that cation exchange (metasomatism) gives an enrichment of the heavy carbon isotope. If calcium carbonate is slowly extracted from a limestone then we have the situation of " autometasomatism ". The residue will give a lower ratio (C^{13} enriched), the solution a higher (C^{12} enriched). If we assume the crystallization to be " rapid ", *i.e.* no selection taking place, the precipitated calcite crystals will give a higher ratio than the original ones.

In the reef limestone, cavities and two generations of crystals are present, so we know that solution and deposition have occurred several times. From our material it is impossible to judge which alternative is the right one. The calculated separation factor for the carbonate reaction is quite reasonable ($88{\cdot}48/88{\cdot}18 = 1{\cdot}003$) but it is no proof. Maybe we have a combination of both explanations. Careful investigations of a large number of well-defined cases are needed. We should be grateful to receive suitable specimens from colleagues for our further studies.

2. Graphite and Limestone from the same Deposit

It is not uncommon to find graphite and calcite occurring together in a rock. The formation of graphite is an old problem of mineralogy and especially the relation of graphite to associated calcite has been much discussed in the petrological literature. As is well known, there are two schools of thought. One is the inorganic school, the other the organic. Nowadays most students of the subject agree that graphite may form in both ways. Hence the problem is to know which process has been at work in an actual example.

In principle there are four possible sources of the carbon. The first is that graphite is formed by metamorphism from organic matter, *i.e.* sapropelic sediments, petroleum, carbonaceous and bituminous sediments, coal and other biolithes. The second alternative is that graphite is formed by a reaction between a carbonate rock and an intruding magma. The third possibility is that gases derived from the magma itself is the chief source, *e.g.* carbon dioxide and carbon monoxide. This is

equivalent to saying that pneumatolytic and hydrothermal processes have been at work. Finally, the carbon present may be a mixture from two or three of the above mentioned sources.

In some cases it is possible to characterize a source by its isotopic constitution. For organic matter the C^{12}/C^{13} ratio is larger than 91·0 ; and for limestones the ratio is less than 90·0. The third source gives intermediate values, but the limits of variation are not so well-known, because the number of samples so far investigated is small. Provisionally we give the limits of variation as 89·0 and 91·5. By definition the fourth possibility may give any value realized in the other groups.

If the graphite occurring in a limestone has been derived from carbonate carbon dioxide, it is likely that the isotopic constitution of this carbon will be very close to the value found for the carbonate. On the other hand, if it has been derived from organic matter the isotopic constitution should be very different. If the source was juvenile CO_2, CO, or some other carbon compound, or if the fourth possibility was realized, the result might be more difficult to interpret. RANKAMA [4] made an investigation of graphite from Parainen (Pargas) in Finland, which indicated the inorganic origin of the carbon but unfortunately no measurement was made on the limestone itself. MARS [3] has investigated a graphite and a limestone from a Swedish occurrence, which also indicated an inorganic origin, but in this case the accuracy of the measurements was not so high.

We have therefore investigated a few cases to see if they show variations. The results are given in Table 1.

Table 1

Specimen and Source			C^{12}/C^{13}	*Difference*
Calcite	Parainen (Pargas), Finland	L.K. 149*	88·75	
Graphite	Parainen (Pargas), Finland	L.K. 149	89·17	0·42
Calcite	Crown Point, Adirondacks, N.Y.	L.K. 144	88·80	
Graphite	Crown Point, Adirondacks, N.Y.	L.K. 144	89·55	0·75
Limestone	Schwarzbach, Bohemia	RMA g 70	88·82	
Graphite	Schwarzbach, Bohemia	RMA g 64	90·35	1·53
Limestone	Amalia mine, Schweine, Moravia	RMA g 65	88·85	
Graphite	Amalia mine, Schweine, Moravia	RMA g 71	90·46	1·61
Graphite	Voitsau, Austria	RMA g 50	90·71	

* Numbers refer to the collections at Riksmuseum, Stockholm.

As already mentioned, the graphite from Parainen, Finland, has been investigated by RANKAMA, who gives $C^{12}/C^{13} = 88{\cdot}4$. This is not in good agreement with our value 89·17. The difference might be explained partly as due to a difference between the mass spectrometers and partly as a real difference. In Parainen two different kinds of graphite occur, *viz* graphite crystals embedded in crystalline limestone and graphite masses at the contacts of the pegmatite veins intersecting the limestone. Both RANKAMA's and our sample were of the latter type. It is not unlikely that we here have a mixture of sources 2 and 3.

Three deposits from the "Moldaunubicum" of Central Europe have been investigated. They all occur in shists together with limestone and amphibolite or granulite. The age of the deposits is very uncertain, estimates have been made varying from Algonkian to Upper Silurian or eventually younger. The geological

description of the three deposits can be found in Stutzer [5] ; Scharzbach, Bohemia (pp. 133–139): Schweine, Müglitz, Moravia (pp. 143–144); and Voitsau, Austria (pp. 147–149). These deposits give consistent results. For them, various theories have been proposed, both organic and inorganic, but it is impossible to draw definite conclusions from present measurements as to their genesis. It is quite clear that the carbon has not derived from the limestone, but whether it is to be regarded as a hydrothermal carbon or as a mixture of organic and inorganic is not clear from our results.

The American deposit at Crown Point belongs to the Adirondack type of graphite deposit described by Alling [1]. The graphite occurs in a pre-Cambrian limestone belonging to the Grenville series. In this case it is easy to see that the graphite is not of organic origin, and the situation here is more favourable for a combination of two sources or for the hydrothermal origin.

Definite conclusions cannot be drawn from our material as to the origin, but it is interesting to note the following points.

1. All graphites show an enrichment of C^{13} in comparison to the carbonate.
2. Even with the small number of samples investigated the difference between the ratios of the carbonate and the graphite varies strongly.

It would be interesting to investigate examples from younger deposits, especially cases where the organic origin is more obvious, and we should very much appreciate any appropriate specimens sent to us. An investigation has been started to investigate various paragenetic types of graphite more fully.

Acknowledgment.—The work has been financially supported by a grant from Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd.

References

[1] Allen, H. L.: The Adirondack graphite deposits. New York State Museum Bulletin No. 199. 1918. [2] Hamberg, A.; Mineralogische Studien: 19. Uber pyramidale Calcite von Visby. Geol. Fören. Förh. Stockholm 1894 **16** 709. [3] Mars, K. E.; A preliminary investigation of the relative abundance of the carbon isotopes in Swedish rocks. J. Geol. (in the press). [4] Rankama, K.; New evidence of the origin of pre-Cambrian carbon. Bull. Geol. Soc. America 1948 **59** 389–416. [5] Stutzer, O.; Die wichtigsten Lagerstätten der "Nicht-erze" Bd 5. Berlin: 1933. [6] Wickman, F. E., Blix, R., and v. Ubisch, H. On the variations in the relative abundance of the carbon isotopes in the carbonate minerals. J. Geol; (in the press).

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1951, Vol. 1, pp. 123 to 126. Butterworth-Springer, London

A check on some previously reported analyses of chondrites with exceptionally high content of sulphur, chromium or manganese

Walter Wahl and H. B. Wiik
University, Helsingfors

(*Received 8 December 1950*)

ABSTRACT
Some analyses of stony meteorites indicating a high content of sulphur, chromium or maganese have been checked. The high values previously reported are not confirmed.

In a paper published in the first number of this Journal [1] it was shown that all the previously reported extreme values for Al_2O_3, Na_2O, K_2O and CaO then checked were based on erroneous analytical determinations. In this paper some checks on extremely high contents of S, Cr_2O_3 and MnO in chondrites are reported.

Sulphur Content

The highest amount of sulphur given for a chondrite is that of 7·50% S, corresponding to 20·57% troilite for *Cabezo de Mayo*, Murcia, Spain, fallen 18 August 1870, analysed by Stanislas Meunier [2]. Through the kindness of Professor G. M. Cardoso and the *Museo National de Ciencias Naturales* of Madrid who provided us with a specimen of the meteorite, it was possible to investigate the stone petrographically and to carry out some analytical determinations.

The stone has been mentioned as a "white chondrite Cw" by Brezina [3] and is listed by Wülfing [4] and others as such. We can confirm this description and in this connection need only say that it is a fairly typical white chondrite, the chemical composition of which cannot differ much from the average of the white chondrites (as calculated by Wahl from twelve superior analyses [5]).

A determination of the sulphur content by H. B. Wiik gave 2·14% S as a result, corresponding to a troilite percentage of 5·86. The average for twelve white chondrites is S = 2·25%, corresponding to 6·13% troilite. There is thus no foundation for the very high content of troilite of 20·57% reported by Stanislas Meunier.

Besides sulphur the following determinations were made on the *Cabezo de Mayo* material:

$$TiO_2 = 0{\cdot}10\%,\ Cr_2O_3 = 0{\cdot}48\%,\ MnO = 0{\cdot}36\%.$$

According to Farrington [2], Stanislas Meunier gives 0·62% Cr_2O_3 but has not determined TiO_2 and MnO.

Next to *Cabezo de Mayo* the highest figures given for sulphur in stony meteorites are the following:

St Sauveur	5·84%
St Marks	5·26%
Indarch	5·10%
Bettrechies	3·87%
Daniel Kuil	3·51%
Hvittis	3·30%
(*Khairpur*	2·71%)

St Sauveur and *St Marks* are black enstatite chondrites, closely related to the enstatite chondrites of *Daniel Kuil* and *Hvittis*. The group of " Enstatite chondrites " is thus characterized by a higher troilite content than that of the other natural groups of chondrites, which is not surprising, seeing that the enstatite chondrites contain more metallic iron than any other group of chondrites. *Indarch* which has been described as a " carbonaceous, spherulitic chondrite " is a black, spherulitic clinoenstatite chondrite containing 1% of carbon, but chemically closely related to the enstatite chondrites, the high sulphur content of which it seems to share. The sulphur content of *Bettrechies* has later been checked.

A great many analyses of chondrites have been published in which no sulphur or only small amounts of sulphur are given. Considering the fairly large amount of sulphur reported in all properly executed analyses, a check of these analyses containing no sulphur seems indicated.

A check for sulphur in one of these analyses is given here: 1·39% S in *Selma* (Wiik). Whitfield who analysed this stone in 1925 found only 0·19% S [6].

Chromium Content

Table 1 shows the analyses of chondrites containing more than 1% Cr_2O_3 which have been published.

Table 1

Location	*Analyst*	Cr_2O_3 %
Long Island, Kansas, U.S.A. found 1891	A. W. Nichols (1902)	6·33
Dhurmsala, Punjab, India fell 14.VII.1860	Haughton (1866)	2·82
Drake Creek, Tennessee, U.S.A. fell 9.V.1827	Baumhauer (1845)	1·37
Saline, Kansas, U.S.A. found 1901	H. W. Nichols (1911)	1·25
Ausson, Haute Garonne, France fell 9.XII.1858	A. A. Damour (1859)	1·24
Adare, (Limerick), Ireland fell 10.IX.1813	Wadsworth (1874)	1·19
Misshof, Latvia fell 10.IV.1890	Johansson (1891)	1·07
Mocs, Transylvania fell 3.II.1882	F. Koch (1883)	1·06

The two highest values for Cr_2O_3, those for *Long Island* and for *Dhurmsala* have been checked and also the comparatively recent determination for *Saline*.

Long Island	(H. B. Wiik)	0·23%	Cr_2O_3
Dhurmsala	(H. B. Wiik)	0·50%	Cr_2O_3
Saline	(H. B. Wiik)	0·09%	Cr_2O_3

The older, high values for these chondrites are thus not confirmed. For *Ausson* a second analysis giving 0·77% Cr_2O_3 has been published by Harris (1859) and for *Adare* (Limerick) a new analysis by Prior (1921) gives 0·78% Cr_2O_3. As has recently been shown [1] the analysis of *Misshof* is wrong in several respects and the high

Cr_2O_3 content therefore require no further checking, also the Cr_2O_3 figure for *Mocs* need not be taken into account, since the analysis is in other respects of inferior quality. The high value for *Drake Creek* remains to be checked.

Manganese Content

Table 2 shows the analyses of chondrites containing more than 0·5% of MnO which have been published.

Table 2

Location	*Analyst*	MnO %
Adare (=Limerick)	Apjohn (1874)	5·50
Misshof	Johanson (1891)	4·37
Dhurmsala	Haughton (1866)	1·26
Prambachkirchen	Dittler and Schadler (1933)	1·21
Mocs	Koch (1883)	1·12
Cold Bokkeveld	Harris (1859)	0·97
Sazovize	Jaros (1934)	0·83
Krähenberg	Keller (1878)	0·78
Renca	Ducloux (1929)	0·78

In addition there are a series of microchemical analyses of Czechoslovakian meteorites published by J. Kokta (1937), which all indicate a very high amount of MnO:

Lissa	1·12% MnO
Zebrak	1·07% ,,
Knyahinya	0·85% ,,
Tabor	0·71% ,,

Of the determinations by Kokta the MnO for *Knyahinya* has been checked by Wiik, who found 0·24%. Since the analysis of *Knyahinya* by Kokta is incorrect also in other respects [1] the remaining three MnO determinations by Kokta seem likewise dubious and require checking before they can be applied to calculations of a comparative character.

Prior has made a new analysis of *Adare* and found only 0·15% and Wiik has determined MnO in *Misshof* and found 0·22%. The two very high values previously reported are thus entirely wrong. Wiik has further checked the value for MnO in *Dhurmsala* and found 0·36%.

For *Krähenberg* another old analysis by von Rath gives only traces of MnO. The analysis for *Mocs* is incorrect in many respects, as previously mentioned. The remaining four analyses on the above list have still to be checked.

MnO has not been determined or is given as occurring only in traces in some 50 of about 250 stones analysed. In three such cases checked, *Collescipoli*, *Felix* and *Warrenton*, Wiik found 0·31, 0·20 and 0·20% respectively. It is not probable that any stony meteorites containing a fairly large amount of FeO are free from MnO.

A Further Check on High Content of Sodium

In a previous paper [1] the extremely high value for the alkalis in *Misshof* (5·07%)

was checked and found to be wrong. In the same paper it was mentioned that the second highest values are those given by Whitfield for *Selma* (3·96% Na_2O and 0·07% K_2O) [6].

Through the kindness of Dr. Pough and the *American Museum of Natural History* in New York, who sent us a sample of the stone in the possession of the museum, it was possible to make a new determination of the alkalis according to the Lawrence–Smith method. The result was 0·50% Na_2O and 0·17% K_2O.

Since Whitfield gives the value for the alkalis as 4·03% and the total of the analysis as 100·05%, and since the value for sulphur is given as 0·19% instead of 1·39%, his analysis is obviously inferior. As the stone is greatly weathered, containing a good deal of water (3·07% according to Whitfield), more Fe_2O_3 than FeO and no metallic nickel-iron (though 1·45% NiO), the stone is obviously so strongly decomposed that it is of little interest to make a new bulk analysis.

References

[1] Wahl, W.; Geochim. et Cosmochim. Acta 1950 **1** 28. [2] Stanislas Meunier ; Thèse Faculté des Sciences de Paris, 1869; ref. Farrington, Field Mus. Nat. Hist., Publ. 151, Vol. 3 No. 9, Chicago 1911. [3] Brezina, A.; Meteoritensamml. K.K. Hofkabin. Wien 1885. [4] Wülfing, E. A.; Die Meteoriten in Sammlungen, Tübingen, 1897 p. 54. [5] Wahl, W.; Mineralog. Mag., Spencer Jubilee Nr. 1950. [6] Merrill, G. P.; Mem. Nat. Acad. Sci. 1925 **14** 21. [7] R. Breckpot and M. Lecompte; Mem. Mus. Roy. Hist. Naturelles de Belgique, Mem. 69 (1935) p. 25.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1951, Vol. 1, p. 127. Butterworth-Springer, London

The Tromöy Meteorite, a new Norwegian stony meteorite

T. Vogt

Department of Mineralogy and Geology, Trondheim, Norway

(*Received 29 January 1951*)

A small stone meteorite fell on 9 April, 1950, about 15.00 hr at the farm Lofstad, on the island Tromöy near Arendal, Tromoy district ("sogn" and "herred"), Aust-Agder province ("fylke"), Norway, at about 58°28·4′ N lat. and 8°52′ E long. Gr. It fell at a distance of about 25 m from an attentive observer. He heard a whistling, similar to the whistling of a great projectile, but more uneven as from a rotating irregular body, and a thud as the stone reached the ground. Further he saw the earth spurt up from the point of contact. The stone caused a hole, about 15 cm deep, in moss covered soil. When taken up at once, the stone was lukewarm, the temperature being estimated to body warmth. No fireball or thundering sound was observed. In October the stone was secured for the *Department of Mineralogy and Geology*, Technical University of Norway, in Trondheim.

The weight of the stone is 357·4 g and the largest dimensions 8·4 × 7·2 × 4·4 cm. It represents an oriented aerolith, with piezoglyphs on the breast side, and traces of a crustal border ("Rindengrat") on an edge between the breast and the back. It is largely covered with dull black melt crusts of different orders of formation. On the breast side parts of smooth and rounded "primary" crusts, with craquelé, are preserved. The stone evidently fell to the ground on the rear side, which was partly covered with plant remains. These were neither burned nor carbonized, only compactly compressed.

Below the crust the stone is dark grey, with small chondrules in profusion, up to 1–1·5 mm in diameter. The chondrules remain almost always intact on fracture surfaces. The crust is detachable and the rock somewhat friable. The stone may be classed as a spherical chondrite (Cc).

The chondrules and the ground mass are largely made up of olivine, with some finely fibrous chondrules and fragments of chondrules, probably consisting of bronzite or hypersthene. Several types of monosomatic and polysomatic olivine chondrules are observed, some of them with the characteristic inclusions of dark glass. Nickel-iron is present. Only a provisional investigation of the stone has been performed.

The author has given a preliminary description, in Norwegian, of the circumstances of the fall, the exterior of the stone, *etc*, accompanied by a photograph [1]. In this paper a complete list of known meteorites from Norway is given, including relevant references to the literature.

Reference

[1] Vogt, T.; Tromöy-meteoritten, en ny norsk meteorsten. K. norske vidensk. Selsk. Skr. 1951 **23** (No. 26).

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1951, Vol. 1, p. 128. Butterworth-Springer, London

NOTES OF THE INTERNATIONAL COMMISSION ON METEORITES

AN APPEAL TO MUSEUMS, INSTITUTIONS AND SCIENTIFIC WORKERS ENGAGED IN INVESTIGATIONS OF STONY METEORITES

A review of analyses so far made of stony meteorites arranged according to natural groups, was presented in a report, by the Chairman to the members of the International Commission on Meteorites (*cf.* GEOCHIM. ET COSMOCHIM. ACTA 1950 **1** 28–32. He pointed out that many of the earlier analyses (before 1890) are incomplete and cannot be used for comparative purposes; the same is unfortunately true of a number of recent analyses. According to the report (which is still of a preliminary character and is being further checked and completed) there were about 750 stony meteorites in museums and private collections in 1940. Of these 585 have been investigated well enough to permit of classification, but very little is known of about 165 stones which are as yet unclassified. Some 245 have been analysed. Of these almost half were analysed before 1890. On inspection of the 245 analyses we find that only about 110 are sufficiently complete to be used for petrographical calculations. If we apply similar standards for meteorite analyses to those used by Henry Washington for terrestrial rocks in 1903, only about 75 meteorite analyses can be considered as " superior " analyses.

According to the report, we have a fairly good knowledge of the average chemical composition of most groups of *achondrites*, but more analyses are required of *diogenites* and of *amphoterites*.

Among the chondrites, the *white chondrites*, the *spherical chondrites* and the *crystalline enstatite chondrites* are fairly well analysed, but of the *intermediate chondrites* the *crystalline spherical chondrites*, and the *crystalline chondrites*, more " superior " analyses are greatly needed. Very many of the existing analyses, *e.g.*, of " crystalline spherical chondrites " (Cck, Ccka, Cckb), are of stones which have been found and are partly decomposed and rusty; the analyses give a quite wrong impression of the proportions between nickel-iron and the iron oxides, since large amounts of Fe_2O_3, H_2O and NiO are given in the analyses. It is therefore important that fresh, unweathered stones of these groups should be analysed.

Until now meteorites have mostly been investigated and analysed soon after their fall and find. The International Commission on Meteorites ventures to launch this appeal in order to encourage a more systematic study of the stony meteorites. Scientific workers interested in meteorite research, are invited to concentrate on the analysis of meteorites which belong to the groups mentioned above as requiring further analytical work.

In order to ensure that the same meteorite is not simultaneously investigated in different laboratories, and in view of their scarcity and value, it is suggested that all scientists working on meteorites should notify the Chairman of the " I.C.M.", Professor WALTER WAHL, Kyrkogatan Ib, Helsingfors, Finland, giving a brief outline of the analytical work they are doing. If work is started on a meteorite on which research is already in progress in another laboratory, both parties will be notified, and can then communicate in order to avoid more duplication than seems useful for control purposes.

The " I.C.M. " also welcomes communications on analyses which have been executed but not yet published.

On behalf of the International Commission on Meteorites.

February 1950.

WALTER WAHL

GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA

I. General

1. Papers on Geochemistry should be submitted to the editors for the appropriate country or language (*Papers on Cosmochemistry should be sent to Prof. F. A. Paneth, F.R.S.*). Papers submitted for publication will naturally be judged from the standpoint of scientific originality and novelty. Technical details of apparatus used in scientific investigation can, however, be presented in brief notes. The preparation of progress reports and review articles will be invited by the Editors from time to time and it is therefore requested that no uninvited contributions of this nature be submitted. The Journal will appear as independent and complete numbers, which will be sold separately and combined into volumes of about 300 pages.

2. Only papers which have not been previously published will be accepted. The publishers retain exclusive publication rights for all papers in all languages and countries, on acceptance and until the 31st December of the year following the year when the printed paper appears. Authors must agree not to publish elsewhere a paper submitted to and accepted by *Geochimica et Cosmochimica Acta.*

3. Authors will receive 75 free reprints of their papers. Additional copies can be purchased if ordered at the time the first proofs are returned.

II. Manuscript Requirements

1. The manuscript must be written in one of the three official languages, English, French, or German.

2. The manuscript should be an original typewritten copy (not a carbon). The text must be ready for publication and should be carefully checked for errors. Authors will receive proofs for correction.

3. Half-tone illustrations are to be restricted to the minimum necessary. They must accompany the manuscript mounted on separate sheets. Line drawings will be redrawn for the sake of uniformity and should therefore include all relevant details. Photographs should be enlarged sufficiently to permit their clear reproduction in half-tone. If words or numbers appear in photographs, two copies are requested, one clearly printed and the other without inscription. All illustrations and tables should be provided with descriptive legends.

4. Only such references to literature should be given as are referred to in the text. Literature references are to be numbered and listed together at the end of the manuscript and not as footnote. All references should include the standard (according to the *World List of Scientific Periodicals*) abbreviated title of the journal, year, volume number, and first and last page numbers.

5. The text of articles submitted should be concise and in a readily understandable style. The technical description of the methods used should only be given in detail when such methods are new. The essential contents of each paper should be briefly recapitulated in an abstract in English. Such an abstract may, however, be submitted by the author in the language of the original typescript for translation into English by the editorial staff.

6. To conserve space authors are requested to mark less important portions of the paper (such as description of methods, record of experimental results, *etc.*) for printing in smaller size type.

The Unesco Book Coupon Scheme

Under a scheme initiated by the United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Book Coupons can now be purchased in national currency for the purpose of obtaining publications of a scientific, educational and cultural nature from other parts of the world.

Coupons are available in various denominations at distributing agencies in the following countries:—Burma; Czechoslovakia; Egypt; France; Hungary; India; Indonesia; Israel; Italy; Pakistan; Persia; Thailand; Union of South Africa; at UNESCO Science Co-operation Offices in East Asia, the Middle East and South Asia; and for British, Colonial and Trust Territories from Book Tokens Ltd., 28 Little Russell Street, London, W.C.1.

Since the amount of coupons available is sometimes limited, special priority is given to the needs of educational, scientific and cultural institutions, although the scheme as a whole is operated for the benefit of both individuals and institutions. Purchasers of Book Coupons need not apply personally to the distributing body but can, if they prefer, place their orders with local booksellers, who will themselves undertake all the necessary formalities.

Full details of the scheme and addresses of distributing agencies can be obtained from Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41–45 Neal Street, London, W.C.2, or direct from UNESCO's Clearing House for Publications, 19 Avenue Kleber, Paris 16e, France.

Printed in Great Britain by R. J. Acford Ltd., Law, Scientific and General Printers,
Terminus Road, Chichester, Sussex.

FILED IN STACKS